



**Ana Luísa de Almeida
Ferreira**

**Avaliação da viabilidade de aproveitamento do
biogás produzido no tanque secundário do sistema
de tratamento de lamas (SIMRIA)**



**Ana Luísa de Almeida
Ferreira**

**Avaliação da viabilidade de aproveitamento do
biogás produzido no tanque secundário do sistema
de tratamento de lamas (SIMRIA)**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela, Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho à minha mãe pelo apoio incondicional e por acreditar sempre em mim.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Arguente

Eng. Fausto Manuel Melo de Oliveira

Especialista na Águas do Vouga – Exploração e Gestão do Sistema Regional do Carvoeiro, S. A.

Orientadora

Prof. Doutora Maria Isabel Aparício Paulo Fernandes Capela

Professora associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço à minha orientadora Professora Isabel Capela e co-orientadora Professora Helena Nadais pela orientação prestada na realização deste trabalho.

Ao Engenheiro Milton Fontes pela partilhada da sabedoria e experiência, pela disponibilidade e apoio ao longo do trabalho.

A toda a equipa da ETAR Sul da SIMRIA, por todo o apoio, força, ajuda e pelo ambiente fantástico que proporcionaram fazendo-me sentir parte integrante da equipa.

Agradeço às “meninas do laboratório”, em especial à Tânia Gameiro, por todo o apoio e ajuda incansável, por todos os conselhos, partilha de experiência e paciência.

A todos os colegas que partilharam este meu percurso académico e esta fase final em particular.

A todos os meus amigos pelo carinho, apoio e por estarem sempre ao meu lado, em particular nesta etapa da minha vida.

Em especial à minha Mãe, meu pilar e maior exemplo de vida e sem a qual nada disto seria possível. Agradeço todos os sacrifícios, conselhos, ajuda, força, confiança e apoio incondicionais. Agradeço ainda todos os momentos, todas as lágrimas e gargalhadas partilhadas e a paciência inesgotável.

palavras-chave

Digestão anaeróbia, Biogás, Produção de energia, Redução de custos

resumo

Face ao contexto de desenvolvimento sustentável em que se inserem atualmente as nossas sociedades, a utilização de fontes de energia renováveis e o consumo racional dos recursos finitos que o nosso planeta disponibiliza ganham elevada importância.

Sabendo-se à partida que no tanque secundário do sistema de tratamento anaeróbio de lamas da ETAR Sul da SIMRIA há libertação de biogás e com isso poder contribuir para o aumento do potencial metanogénico deste sistema biológico e tendo consciência que a configuração atual do tanque secundário não visa o aproveitamento deste recurso, foi realizado um estágio para compreensão deste processo.

O presente trabalho teve como objetivos a verificação e quantificação da libertação de biogás no tanque secundário do sistema de digestão anaeróbia de lamas da ETAR e a avaliação da possibilidade da sua recuperação e reaproveitamento, atendendo às necessidades técnicas e económicas inerentes à modificação do sistema anaeróbio. Como complemento a este estudo foram realizados ensaios com reatores do tipo *batch* que simularam as condições reais em laboratório e comparados os resultados obtidos com os reais e avaliar o potencial metanogénico das lamas digeridas provenientes do digestor primário.

Os resultados revelam que há efetivamente libertação de biogás pelas lamas anaeróbias armazenadas no tanque secundário apenas com a aplicação de um sistema de agitação. Para além disso, verificou-se a nível laboratorial que a transformação do tanque secundário em digestor (agitação e aquecimento para além do fecho do tanque), aliada à aplicação de algumas das condições de melhoria na sua operação, tais como o aumento da temperatura e a adição de nutrientes, constituem um benefício para a produção de biogás. A comparação entre os dados reais e os resultados obtidos à escala laboratorial revelou também que a libertação do biogás contido na biomassa apresenta cerca de 2 % do CH₄ produzido no digestor atualmente existente. Em suma, a quantidade recuperada e/ou produzida de CH₄ terá de ser avaliada e mediante um estudo da viabilidade económica será possível concluir se é compensatório o investimento para a sua recuperação (fecho do tanque, colocação de um sistema de agitação e de aquecimento de lamas).

keywords

Anaerobic digestion, Biogas, Energy production, Cost reduction

abstract

Given the context of sustainable development in which our societies currently are inserted, the use of renewable energy sources and the rational consumption of finite resources that our planet can provide grow in importance. Knowing that in the secondary tank of the anaerobic treatment system for sludge of the WWTP at South SIMRIA there is a biogas release that could contribute to the increase of methanogenic potential, and considering that the current configuration of the secondary tank not aimed at taking advantage of this resource, it was performed a traineeship to understand this process.

This study aimed to verify and quantify the biogas release from the secondary tank of the anaerobic treatment of sludge and to evaluate the possibility for its recovery and reuse, taking into account the technical and the economic requirements inherent in the anaerobic system modification. As a complement to this study were performed tests in batch reactors that simulated the real conditions in the laboratory and the results of these tests were compared with the real ones, evaluating the methanogenic potential of the digested sludge from the primary digester.

The results show that there is effectively a release of biogas by anaerobic sludge stored in the secondary tank applying only a stirring system. Furthermore, it was observed at laboratory scale that the modification of the secondary tank into a digester (stirring, heating and closing of the tank), combined with the application of some improved operational conditions, as the increase of operating temperature or addition of nutrients, represent a benefit to biogas production. The comparison between the data from the WWTP and the data obtained at laboratory scale also reveal that the release of biogas retained in biomass represents about 2 % of the methane produced by the existing digester. In short, the amount recovered and/or produced methane needs to be evaluated and through a study of the economic viability shall be possible to conclude whether compensatory investment for recovery (tank closure, insertion of a sludge stirring system and a heating system).

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	v
Lista de abreviaturas	vii
1. Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivo	2
1.3 Estrutura do trabalho	2
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 ETAR Sul da SIMRIA	5
2.1.1 Histórico e Apresentação da Empresa	5
2.1.2 ETAR Sul.....	6
2.1.2 Descrição e Funcionamento do Sistema de Tratamento	8
2.1.2.1 Tratamento da Linha de Água (Fase Líquida).....	9
i. Tratamento Preliminar/Pré-tratamento	9
ii. Tratamento Primário.....	10
iii. Tratamento Secundário.....	11
iv. Tratamento Biológico	12
v. Decantação Secundária	13
2.1.2.2 Tratamento da Linha de Lamas (Fase Sólida).....	13
i. Espessamento Gravítico das Lamas Primárias	15
ii. Espessamento por Flotação das Lamas Secundárias	16
iii. Mistura das Lamas	17
iv. Digestão Anaeróbia das Lamas Espessadas	17
v. Desidratação das Lamas em Centrífugas	18
vi. Armazenamento das Lamas	18
2.1.2.3 Cogeração/Linha de Gás (Fase Gasosa)	19
2.2 Digestão Anaeróbia	20
2.2.1 Digestão Anaeróbia, Digestores e Biogás: Perspetiva Histórica	20
2.2.2 Processo de Digestão Anaeróbia.....	23
i. Etapas do Processo de Digestão Anaeróbia.....	23
ii. Vantagens e Desvantagens do Processo de Digestão Anaeróbia	27
iii. Produtos da Digestão Anaeróbia	29
iv. Fatores que afetam o Processo de Digestão Anaeróbia	29
3. Material e Métodos.....	37
3.1 Ensaio no laboratório da ETAR	37
3.1.1 Descrição da montagem laboratorial.....	37
3.2 Ensaio no laboratório do DAO	38
3.2.1 Descrição da montagem laboratorial.....	39
3.2.2 Substratos e Inóculo.....	41
3.2.3 Condições Operacionais dos Reatores Anaeróbios Descontínuos.....	42
3.2.4 Controlo da Operação dos Reatores	43
i. pH e Alcalinidade.....	43
ii. Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis	44
iii. Carência Química de Oxigénio (CQO) Solúvel	45
iv. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV).....	45
v. Biogás (análise qualitativa e quantitativa)	47

3.3	Cálculos.....	48
3.3.1	Potencial Metanogénico	48
3.3.2	Grau de Acidificação e Rendimento em AOV	48
4	Resultados e Discussão	51
4.1	Ensaio no laboratório da ETAR	51
4.1.1	Monitorização da ETAR	51
i.	Amostragem Linha de Água e Linha de Lamas.....	51
ii.	Dados referentes ao funcionamento do sistema anaeróbio de lamas da ETAR	53
4.1.2	Efeito da agitação na libertação de metano nas lamas digeridas.....	57
4.2.2	Efeito da adição de alcalinidade externa	60
i.	CQO solúvel e AOV total.....	60
ii.	Perfil de AOV	62
iii.	Análise qualitativa e quantitativa do biogás	64
iv.	Resumo do efeito da adição de alcalinidade.....	65
4.2.3	Efeito do tipo de substrato à temperatura termofílica	65
i.	pH, CQO solúvel e AOV total	66
ii.	Perfil de AOV	68
iii.	Análise qualitativa e quantitativa do biogás	69
4.2.4	Efeito do tipo de substrato à temperatura mesofílica	71
i.	pH, CQO solúvel e AOV total	71
ii.	Perfil de AOV	73
iii.	Análise qualitativa e quantitativa do biogás	74
4.1.2	Resumo do efeito da temperatura	76
4.1.3	Efeito do substrato e da adição de nutrientes	76
5	Conclusão	79
6	Trabalho Futuro.....	81
7	Referências Bibliográficas	83

Índice de Figuras

Figura 1 - Vista aérea sobre a ETAR Sul da SIMRIA	7
Figura 2 - Diagrama funcional da ETAR Sul	8
Figura 3 - Esquema tipo do Tratamento Preliminar	9
Figura 4 - Esquema tipo do Tratamento Primário.....	11
Figura 5 - Esquema tipo do Tratamento Secundário	12
Figura 6 - Organograma do esquema do tipo de tratamento de lamas	14
Figura 7 - Esquema de Espessador Gravítico Circular	16
Figura 8 - Centrífuga.....	18
Figura 9 - Representação das quatro etapas do processo de digestão anaeróbia e principais compostos envolvidos em cada etapa	24
Figura 10 - Taxa de crescimento relativa dos microrganismos psicrófilos, mesofílicos e termofílicos	32
Figura 11 - Montagem experimental realizada nas instalações da ETAR	38
Figura 12 - a. Modelo do reator de vidro utilizado nos ensaios. b. Banho de água termostaticado com esferovite.....	39
Figura 13 - Representação esquemática da montagem laboratorial.....	40
Figura 14 - Montagem experimental do sistema de deslocamento de água utilizado nos ensaios	41
Figura 15 - Dados referentes ao caudal de biogás diário, ao caudal de alimentação ao digestor e à temperatura de digestão no digestor 1	54
Figura 16 - Dados referentes ao caudal de biogás diário, ao caudal de alimentação ao digestor e à temperatura de digestão no digestor 2	55
Figura 17 - Valores medidos de pH e sólidos relativamente à alimentação do digestor 2 (lamas mistas).....	56
Figura 18 - Valores medidos de pH e sólidos relativamente à digestão no digestor 2 (lamas anaeróbias).....	56
Figura 19 - Valores de potencial redox, amónia e razão entre ácidos orgânicos voláteis e alcalinidade, relativamente ao digestor 2.....	56
Figura 20 - Libertação de metano normalizada para os diferentes ensaios realizados na ETAR.....	58
Figura 21 - Evolução das concentrações de CQOs e AOV, relativamente aos valores de pH e T no início de cada ensaio	58
Figura 22 - Evolução das concentrações de CQOs e AOV, relativamente aos valores de pH e T no final de cada ensaio.....	59
Figura 23 - Evolução das concentrações de CQOs e AOV em R1 (com alcalinidade).....	61
Figura 24 - Evolução das concentrações de CQOs e AOV em R2 (sem alcalinidade).....	62
Figura 25- Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R1 (com alcalinidade)	63
Figura 26 - Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R2 (sem alcalinidade)	63
Figura 27 - Concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH ₄ acumulados contidos em R1 (com alcalinidade)	64
Figura 28 – Concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH ₄ acumulados contidos em R2 (sem alcalinidade)	64
Figura 29 - Evolução das concentrações de CQOs, AOV e pH em R5 (lamas mistas+inóculo).....	67
Figura 30 - Evolução das concentrações de CQOs, AOV e pH em R6 (lamas anaeróbias digeridas)	67
Figura 31 - Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R5 (lamas mistas+inóculo)	68

Figura 32 - Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R6 (lamas anaeróbias digeridas)	69
Figura 33 - Relação entre concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH ₄ acumulados referente ao biogás produzido em R5 (lamas mistas+inóculo).....	70
Figura 34 - Relação entre concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH ₄ acumulados referente ao biogás produzido em R6 (lamas anaeróbias digeridas).....	70
Figura 35 - Evolução das concentrações de CQOs, AOV e pH em R3 (lamas mistas+inóculo)	72
Figura 36 - Evolução das concentrações de CQOs, AOV e pH em R4 (lamas anaeróbias digeridas)	73
Figura 37 - Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R3 (lamas mistas+inóculo)	74
Figura 38 - Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R4 (lamas anaeróbias digeridas)	74
Figura 39 - Relação entre concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH ₄ acumulados referente ao biogás produzido em R3 (lamas mistas+inóculo).....	75
Figura 40 - Relação entre concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH ₄ acumulados referente ao biogás produzido em R4 (lamas anaeróbias digeridas).....	75

Índice de Tabelas

Tabela 1 - População servida pela ETAR e estimativa de evolução da mesma	7
Tabela 2 - Considerações dos Processos de Espessamento	15
Tabela 3 - Concentração dos Sólidos e Eficiência na Captura de Sólidos no Espessador Gravítico	15
Tabela 4 - Resumo das principais vantagens e desvantagens do processo de DA.....	28
Tabela 5 - pH óptimo dos diversos grupos de bactérias intervenientes no processo de DA...	31
Tabela 6 - Potencial de oxidação-redução e respiração.....	34
Tabela 7 - Caracterização em termos de sólidos das duas correntes de lamas em estudo	41
Tabela 8 - Resumo das condições estudadas nos ensaios batch	42
Tabela 9 - Soluções de nutrientes utilizados nos reatores descontínuos	43
Tabela 10 - Condições de funcionamento do cromatógrafo de gás	46
Tabela 11 - Estequiometria de oxidação para a conversão de concentração de AOV a CQO..	47
Tabela 12 - Condições de funcionamento do cromatógrafo gasoso.....	47
Tabela 13 - Dados referentes às análises realizadas sobre as amostras de linha de água (em laboratório).....	52
Tabela 14 - Dados referentes às análises realizadas sobre as amostras de linha de lamas (em laboratório).....	52
Tabela 15 - Condições iniciais aplicadas a cada um dos dois reatores (R1 e R2)	60
Tabela 16 - Caracterização em termos de sólidos das amostras inicial e final da alimentação de R5 e R6 utilizadas nos respetivos ensaios	66
Tabela 17 - Caracterização em termos de sólidos das amostras inicial e final da alimentação de R3 e R4 utilizadas nos respetivos ensaios	71
Tabela 18 – Resumo dos parâmetros operacionais dos ensaios R3, R4, R5 e R6 e respetivas percentagens de remoção e GA	77

Lista de abreviaturas

Alc	Alcalinidade
AOV	Ácidos Orgânicos Voláteis
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CBO ₅	Carência Bioquímica de Oxigénio após 5 dias
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
CQOt	Carência Química de Oxigénio Total
CQOs	Carência Química de Oxigénio Solúvel
DA	Digestão Anaeróbia
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
<i>et al.</i>	Et alia (e outros)
f_d	Fator de diluição
GA	Grau de Acidificação
GEE	Gases de Efeito de Estufa
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SIMRIA	Saneamento Integrado dos Municípios da Ria, S.A.
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
T	Temperatura
TRH	Tempo de Retenção Hidráulico
TRS	Tempo de Retenção de Sólidos
$Y_{AOV/CQO}$	Rendimento em AOV

1. Introdução

1.1 Enquadramento

Ao longo do tempo tem-se vindo a assistir a um elevado crescimento da população humana e da sua crescente atividade potenciando um desenvolvimento crescente da indústria e economia global, originando desta forma hábitos excessivos de consumo. De toda esta expansão e consumos excessivos derivam grandes quantidades de resíduos cuja deposição no meio ambiente acarreta graves consequências, como a ocorrência de doenças e a propagação de contaminantes entre os diversos ecossistemas, e o aumento das necessidades de energia em todo o mundo, tanto a nível doméstico como a nível industrial (Beyene *et al.*, 2011). Deste modo, os problemas ambientais bem como a escassez de energia têm vindo a assumir cada vez mais importância no quotidiano das sociedades atuais, inseridas num contexto de desenvolvimento sustentável, fazendo despertar a necessidade para um consumo controlado e racional dos recursos finitos (combustíveis fósseis que cumprem a maioria das necessidades energéticas a nível global) que o planeta disponibiliza, e consequentemente para a utilização de fontes de energia renováveis. Desta forma diminui-se a dependência e os custos com energia (nível nacional). É nesta procura de fontes de energia renováveis que surgem os combustíveis gasosos fósseis, onde se enquadra o biogás (principal elemento de estudo neste relatório) (Jäger-Waldau *et al.*, 2011).

A digestão anaeróbia (DA) tecnologia consolidada e reconhecida no tratamento de lamas de Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) permite estabilizar química e biologicamente a matéria orgânica presente nestes resíduos e obter biogás. Através dos quais se pode alcançar tanto o controle da poluição como a recuperação de energia (Chen *et al.*, 2007; Jingura *et al.*, 2009). O biogás é constituído essencialmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), ambos Gases de Efeito de Estufa (GEE), cuja emissão tem efeitos à escala mundial. Contudo, o CH_4 tem características combustíveis que lhe conferem grande potencial para reaproveitamento energético (Carapinha, 2012). Quanto ao biogás, este é captado e armazenado através de sistemas próprios de modo a poder ser utilizado como fonte de energia (térmica e/ou elétrica – Cogeração) (Miranda e Silva, 2009). Por tudo isto, é cada vez mais vinculada a necessidade e importância da utilização de fontes de energia renováveis, como é o caso do biogás, quer por questões ambientais quer económicas. Deste modo surge o presente trabalho, uma vez que este é um tema com destaque crescente por parte das autarquias, nas condutas que estabelecem. É

aqui que se enquadra a SIMRIA – Saneamento Integrado dos Municípios da Ria, S.A., empresa cujo objetivo principal é a preservação da Ria de Aveiro, no que concerne às descargas de águas residuais para a mesma e na recuperação de biogás conseguido nos seus sistemas de tratamento anaeróbio.

1.2 Objetivo

O relatório de estágio teve como objetivo principal a avaliação técnica da viabilidade de aproveitamento do biogás libertado no tanque secundário (depósito tampão) do sistema de tratamento anaeróbio de lamas existente na ETAR Sul da SIMRIA e da eventual transformação desse tanque em bioreator. Pretende-se portanto, que a informação obtida pelo presente estudo possibilite a elaboração de uma proposta de medidas a implementar para a recuperação do biogás libertado no tanque secundário e a potencial valorização energética das lamas provenientes do digestor primário.

No decorrer do trabalho foram assim definidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliação do funcionamento do sistema de tratamento anaeróbio de lamas existente na ETAR.
- Realização de trabalho laboratorial de operação de reatores anaeróbios para obtenção do potencial metanogénico de duas correntes de lamas em estudo (lamas mistas e lamas anaeróbias digeridas provenientes do digestor anaeróbio).
 - Verificar a produção de biogás mediante diferentes condições aplicadas (adição de alcalinidade externa e nutrientes e alteração da gama de temperatura de operação).
- Recuperação do biogás retido nas lamas anaeróbias provenientes do digestor
 - Quantificar o biogás retido nas lamas anaeróbias digeridas e que se perde no tanque tampão (fecho do tanque e introdução de agitação).

1.3 Estrutura do trabalho

O seguinte relatório apresenta-se dividido em cinco capítulos, organizados mediante os diversos assuntos expostos. Desta forma, o primeiro capítulo apresenta de modo breve um enquadramento da temática e os objetivos pretendidos neste trabalho, o segundo capítulo

apresenta a revisão bibliográfica do tema, ou seja, o estado de arte ao processo de DA no que diz respeito ao biogás como produto da DA; a produção de biogás proveniente da DA em ETAR e ao aproveitamento como fonte de energia alternativa. O terceiro capítulo em que é descrita toda a metodologia aplicada neste trabalho. O quarto capítulo em que são apresentados todos os resultados obtidos ao longo do trabalho e a respetiva discussão. O quinto capítulo em que são expostas todas as conclusões. Por fim, o sexto capítulo onde são apresentadas propostas para trabalho futuro.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 ETAR Sul da SIMRIA

2.1.1 Histórico e Apresentação da Empresa

A Ria de Aveiro tem nas suas áreas adjacentes 13 municípios: Águeda, Albergaria-a-Velha, Aveiro, Estarreja, Ílhavo, Mira, Murtosa, Oliveira do Bairro, Ovar, Vagos, Espinho, Santa Maria da Feira e Cantanhede. Estes possuem importantes áreas industriais, sendo de salientar o Porto de Aveiro, o Parque Químico de Estarreja e a Portucel, fábrica de pasta de papel em Cacia. Todas as áreas industriais referidas contribuem para a poluição deste recurso natural, assim como os efluentes gerados por um total de 800 mil habitantes-equivalentes. A falta de controlo suficiente nas descargas de efluentes e de infraestruturas capazes de dar resposta, gerir e transportar este volume de efluente levaram ao surgimento, nos anos 80 dos primeiros alertas sobre a degradação da Ria de Aveiro. Como consequência de todas estas falhas, eram descarregados diretamente na ria esgotos domésticos e industriais, na sua maioria sem qualquer tipo de tratamento prévio. Nesta época registava-se um baixo nível de população com infraestruturas de saneamento estando apenas 21% da população servida e 14% drenava para ETAR. Deste modo, surge no ano de 1987 a classificação do rio Vouga, pelo mapa de qualidade dos rios portugueses, como “excessivamente poluído no seu curso inferior”. Face a todo este conjunto de factos, o governo decide criar em 1988 um grupo de trabalho para o estudo da despoluição da Ria de Aveiro (GRIA), estudos estes que levaram à apresentação, em 1990, do “Plano Ria-Plano Integrado para a Resolução dos Problemas de Poluição na Ria de Aveiro”. Este grupo é extinto em 1992, surgindo posteriormente outros planos e associações, chegando assim ao ano de 1995 em que é elaborado o Plano Intermunicipal de Águas Residuais, que visa garantir a articulação e compatibilização das infraestruturas de saneamento municipais com a solução integrada. É com o objetivo de implementar uma “solução para os problemas de saneamento da Ria de Aveiro, atenta a sua complexidade” que é criado o Sistema Municipal de Saneamento da Ria de Aveiro e constituída a SIMRIA em 1997.

A SIMRIA – Saneamento Integrado dos Municípios da Ria, S.A. é uma empresa de direito privado e de capitais maioritariamente públicos (criada pelo Decreto-Lei n.º 101/97, de 26 de Abril) responsável pela construção, gestão e exploração do Sistema Multimunicipal de Saneamento da Ria de Aveiro, em regime de concessão, durante um período de 50 anos. A sua missão visa satisfazer as necessidades de recolha, tratamento e rejeição dos efluentes domésticos

e industriais pertencentes ao Sistema Multimunicipal de Saneamento da Ria de Aveiro, promovendo a requalificação ambiental da sua zona de abrangência, nomeadamente dos ecossistemas da Ria de Aveiro e Barrinha de Esmoriz/Lagoa de Paramos, num quadro de sustentabilidade económica, financeira, técnica e social (SIMRIA, 2007). Desta forma pode considerar-se que a SIMRIA contribui ativamente para uma gestão integrada da Ria de Aveiro, promovendo um destino ambientalmente mais favorável aos efluentes rejeitados pelos municípios. Os objetivos de desempenho desta empresa de saneamento passam sempre pelo tratamento de efluente do maior número de pessoas possível por métodos economicamente mais sustentáveis. Estes devem estar sempre relacionados com a garantia da disponibilidade das infraestruturas através de objetivos elevados no que diz respeito à taxa de serviço, bem como ao nível de custos. Devem também ser estabelecidos objetivos que representem metas de melhoria contínua ao nível da otimização do funcionamento de equipamentos, seja para reduzir gradualmente os consumos de energia, reagentes e outros, seja para aumentar a sua durabilidade ou o tempo médio entre falhas. A SIMRIA define então como visão, constituir-se como um parceiro regional de excelência no sector do saneamento, cujo contributo para a melhoria das condições ambientais e de saúde pública na região seja merecedor da confiança dos seus clientes, do concedente e da população em geral, assegurando um forte compromisso público de responsabilidade ambiental e social e garantindo ainda um ambiente de trabalho de grande qualidade para os trabalhadores (<http://www.simria.pt/>). O Sistema Multimunicipal de Saneamento da Ria de Aveiro foi crescendo em várias fases, à medida que novas necessidades foram surgindo. Numa fase inicial, o Sistema foi concebido para servir 10 municípios, num total de 800 mil habitantes-equivalentes em 3 componentes: recolha, tratamento e rejeição. Nestas 3 componentes o sistema é constituído pela Etar Norte, Etar Sul, a Etar de Espinho e o Exutor Submarino de S.Jacinto, assim como os emissários associados. Em 2000, o sistema é ampliado passando a incluir os municípios de Espinho e de Santa Maria da Feira (parcialmente) e reforçado em Ovar, de forma a integrar o projeto de despoluição da Barrinha de Esmoriz / Lagoa de Paramos. Por fim, o sistema sofre uma nova ampliação, juntando os municípios de Cantanhede e Oliveira do Bairro.

2.1.2 ETAR Sul

A ETAR localiza-se na Zona Industrial da Mota, freguesia da Gafanha da Encarnação, concelho de Ílhavo. Encontra-se em funcionamento desde 2002, tendo sido projetada para

satisfazer as necessidades de tratamento de efluentes provenientes dos concelhos de Ílhavo, Mira, Vagos, Aveiro (parte) e, mais recentemente, Cantanhede. A ETAR Sul (Figura 1) foi dimensionada para receber, tratar e encaminhar águas residuais urbanas referentes a um caudal médio diário de 39.278 m³ correspondente a 159.700 habitantes-equivalentes, até ao ano de 2018, e de um caudal médio diário de 46.635 m³ correspondente a 182.000 habitantes-equivalentes, num horizonte de projeto para o ano de 2038 (Segundo os Dados de Projeto, apresentados na Tabela 1).

Tabela 1 - População servida pela ETAR e estimativa de evolução da mesma (Fonte: Memória descritiva do projeto da ETAR Sul da SIMRIA)

Dados de Base		
	Ano 2018	Ano 2038
População equivalente na época alta (hab.)	159.700	182.000
Caudal médio (m ³ /dia)	39.278	46.635
Caudal de ponta (L/s)	860	1.020



Figura 1 - Vista aérea sobre a ETAR Sul da SIMRIA (Fonte: www.simria.pt)

Relativamente à descrição e funcionamento da ETAR Sul, a linha de tratamento adotada baseia-se num processo de lamas ativadas de média carga e baixa idade das lamas (*S.R.T. – Sludge Retention Time*), sendo composta por diferentes linhas de tratamento, ou seja, a linha da água (fase líquida), a linha de lamas (fase sólida) e a linha de gás (fase gasosa) (Figura 2) (Dados do Projeto, Memória Descritiva, 1998).

A linha da água compreende o tratamento da água residual ao nível do tratamento secundário, sendo constituída pelas seguintes etapas:

- Pré-tratamento
- Decantação Primária
- Tratamento Biológico
- Decantação Secundária

Na linha de lamas, verifica-se a passagem das lamas pelas seguintes etapas:

- Espessamento/Flotação
- Digestão anaeróbia
- Desidratação

Por último a linha de gás, de onde resulta a produção de biogás, que é aproveitado para a produção de energia elétrica e para aquecimento dos digestores.

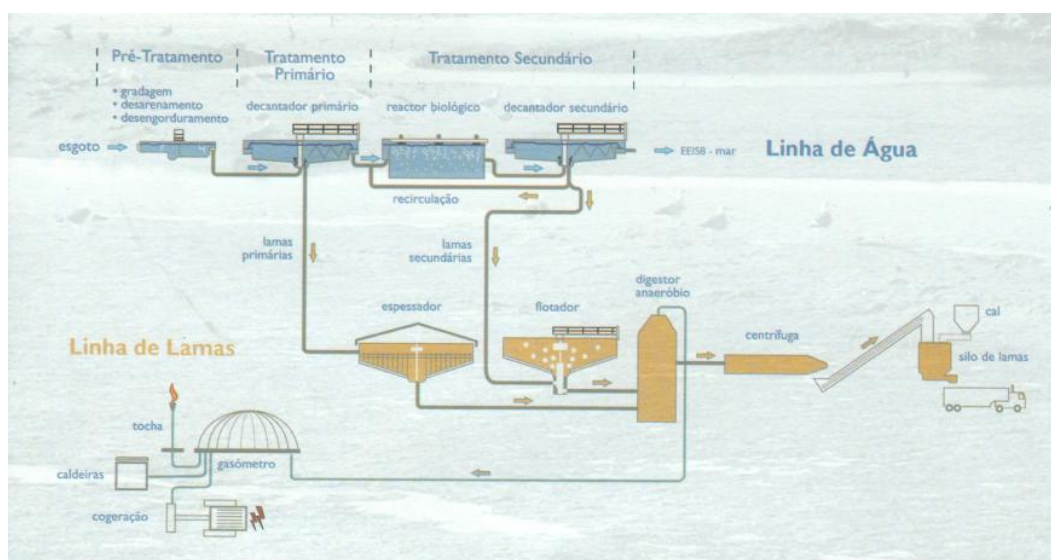


Figura 2 - Diagrama funcional da ETAR Sul (Adaptado de um folheto SIMRIA)

Nas seções seguintes serão apresentadas descrições sumárias das operações e processos unitários que constituem o sistema de tratamento da água residual na ETAR Sul (Memória Descritiva, 1998; Metcalf & Eddy, 2003).

2.1.2 Descrição e Funcionamento do Sistema de Tratamento

A construção da linha processual de uma ETAR depende, entre outros fatores, do tipo de afluente (natureza, características e quantidade), dos objetivos de qualidade da água a tratar, do

meio recetor e da diluição disponível. O tratamento de águas residuais urbanas tem como principal objetivo garantir que a qualidade do efluente tratado esteja de acordo com as exigências da aplicação do normativo de qualidade, bem como concentrar, condicionar e estabilizar os subprodutos resultantes (gradados, areias, gorduras e lamas) (Antunes, 2006; Da Silva, 2013). De seguida apresenta-se a descrição das três linhas de tratamento existentes na ETAR: linha de água, linha de lamas e linha de gás. A linha de água não foi objeto de estudo neste relatório, mas é apresentada para conhecimento do funcionamento global da ETAR.

2.1.2.1 Tratamento da Linha de Água (Fase Líquida)

i. Tratamento Preliminar/Pré-tratamento

De um modo geral, esta etapa divide-se em duas operações essenciais, a gradagem e o desarenamento/desengorduramento (Figura 3, que visam proteger os equipamentos a jusante bem como diminuir os custos de manutenção da ETAR (Santos, 2012). Neste caso, o afluente bruto dá entrada na câmara inicial, chamada obra de entrada, através do emissário de ligação, sendo depois aplicadas as referidas operações.



Figura 3 - Esquema tipo do Tratamento Preliminar (Adaptado de Santos, 2012)

- **Gradagem/Tamização**

A gradagem compreende a remoção dos sólidos grosseiros flutuantes, suscetíveis de entupir o sistema de drenagem ou bombagem a jusante. Esta operação é realizada através de

uma grelha manual e dois tamisadores com grelhas automáticas. Os detritos resultantes são recolhidos por um parafuso transportador-compactador que os descarregará diretamente num contentor do tipo municipal, e 800 litros (Memória Descritiva, 1998; Da Silva, 2013).

- **Desarenamento/Desengorduramento**

Estas duas operações são realizadas simultaneamente em dois depósitos retangulares de conceção especial, presentes na chamada obra de entrada da ETAR. Relativamente ao desarenamento, este permite a remoção de material sedimentável não removido na gradagem, como por exemplo as areias. Neste caso, as areias com uma granulometria superior a 0,2 mm depositam-se no fundo do depósito, sendo posteriormente recolhidas por aspiração através de bombas colocadas sobre um aponte móvel, conduzidas a uma depósito de lavagem e concentração com a finalidade de serem conduzidas a aterro.

No que diz respeito ao desengorduramento, como o próprio nome sugere, vai permitir a remoção de óleos e gorduras presentes na água residual. Neste caso, a remoção é realizada através de um raspador de superfície colocado ao longo do tanque que permite remover a gordura presente à superfície. Todo o material removido nestas operações previne a degradação das condutas e dos órgãos de tratamento da água residual (Metcalf & Eddy, 2003).

ii. Tratamento Primário

Após o tratamento preliminar, segue-se o tratamento primário cujo objetivo é a remoção e a diminuição da concentração de sólidos orgânicos facilmente sedimentáveis e remoção da restante matéria flutuante (Figura 4). Se a sua exploração for eficaz podem esperar-se valores de eliminação de CBO_5 entre os 25 e os 40 %, e uma quase totalidade dos sólidos sedimentáveis levando a uma diminuição do consumo de energia e dos problemas operacionais nos tratamentos biológicos (Santos, 2012; Da Silva, 2013). Esta etapa é materializada em órgãos designados, decantadores primários. Os seus principais subprodutos são as lamas primárias e as escumas (Antunes, 2006).

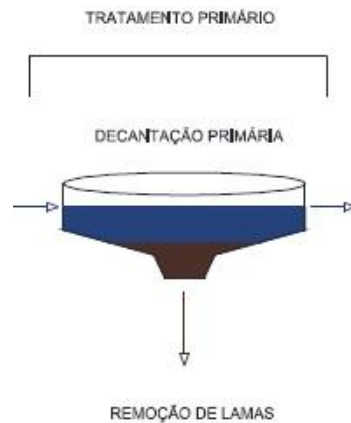


Figura 4 - Esquema tipo do Tratamento Primário (Adaptado de Santos, 2012)

Após o tratamento preliminar é assegurada, a partir do acionamento de comportas e leitura do caudal por caudalímetros, uma equipartição de caudais da água residual pelos dois decantadores primários (tipo circular, com 779 m² de área cada um) (Memória Descritiva, 1998; Da Silva, 2013). A água residual ao ser encaminhada para os decantadores é obrigada a permanecer num estado de relativo repouso, permitindo aos sólidos em suspensão, com peso gravítico maior que a água, sedimentar e aos sólidos com peso específico menor que a água, flutuar (Santos, 2012). As lamas primárias resultantes desta operação são removidas periodicamente por raspadores de fundo e raspadores de superfície (remoção de sólidos flutuantes), para uma câmara de recolha de lamas, sendo posteriormente bombeadas para um espessador gravítico (Memória Descritiva, 1998).

iii. Tratamento Secundário

Após o tratamento primário as águas residuais apresentam uma redução significativa de sólidos, mas um teor ainda elevado da CBO para poderem ser encaminhadas para o meio recetor. Deste modo, o objetivo desta etapa centra-se na redução do teor em matéria orgânica dissolvida e coloidal das águas residuais. Neste processo e na presença de oxigénio, as bactérias são capazes de oxidar a matéria orgânica dissolvida, transformando-a em energia necessária para a produção de biomassa e para as suas atividades metabólicas. Pode ocorrer ainda uma eventual redução do teor em nutrientes através de processos biológicos ou químicos (Santos, 2012; Antunes, 2006). Dentro dos processos biológicos associados ao tratamento secundário (Figura 5), os mais comuns

são os processos por biomassa em suspensão (lamas ativadas) e os processos por biomassa fixa. O processo mais usual de lamas ativadas é constituído por um tanque de arejamento (através de ar ou oxigénio puro), onde as águas residuais são misturadas com microrganismos em suspensão. Esses microrganismos, em condições ambientais adequadas (temperatura, pH, oxigénio, nutrientes e tempo de residência) consomem e assimilam o material orgânico dissolvido produzindo CO_2 , água e microrganismos adicionais (material biológico) que têm de ser removidos através de um tanque de sedimentação. Parte desse material é recirculado novamente para o tanque de arejamento de modo a satisfazer as necessidades de consumo dos microrganismos, sendo depois o excedente removido do sistema (Santos, 2012). Em suma, o tratamento secundário permite a obtenção de um efluente com baixo teor em matéria orgânica e em sólidos suspensos, sendo os principais subprodutos as lamas biológicas ou secundárias e as escumas (Antunes, 2006).

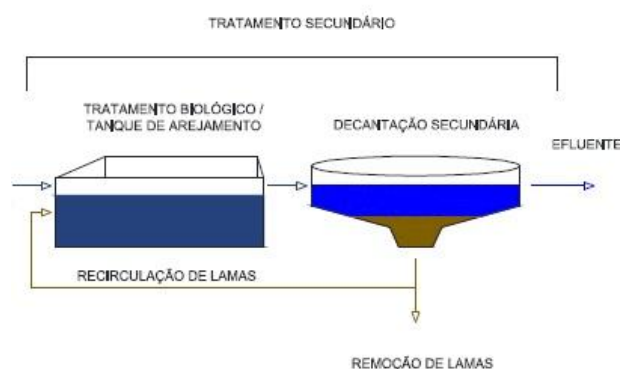


Figura 5 - Esquema tipo do Tratamento Secundário (Adaptado de Santos, 2012)

iv. Tratamento Biológico

Esta operação tem como objetivo a estabilização da matéria orgânica, nomeadamente sólidos dissolvidos e suspensos, presentes na água residual que afluí ao reator. Esta estabilização é portanto assegurada pelo metabolismo celular e energético de microrganismos heterotróficos predominantes. Estes microrganismos existentes nas águas residuais, através de processos de oxidação biológica, utilizam parte dos compostos orgânicos e nutrientes como fonte de carbono, azoto e energia, para a sua respiração celular, crescimento e síntese de novo material celular, e para a sua locomoção. Durante a oxidação do substrato as bactérias podem formar flocos, aumentando assim a probabilidade de sobrevivência e possibilitando a sua separação da fase

líquida pelo processo de decantação. No caso da ETAR em estudo, o tratamento biológico aplicado à água residual é efetuado por um processo de lamas ativadas, ou seja, um processo aeróbio que promove a degradação da matéria suspensa e coloidal através de uma massa ativada de microrganismos, facilitando assim a sua sedimentação (Metcalf & Eddy, 2003; Da Silva, 2013). Neste tratamento estão incluídos dois tanques retangulares de arejamento, com um volume de 7763 m³, operando num regime de média carga e baixa idade de lamas (TRS), onde se inclui também um sistema de turbinas de arejamento superficial. Este arejamento superficial vai permitir manter uma mistura perfeita entre a água residual e a lama ativada e permitir ainda o fornecimento do oxigénio necessário para que a biomassa oxide a matéria orgânica (Metcalf & Eddy, 2003; Da Sliva, 2013).

v. Decantação Secundária

Esta operação tem como objetivos, a produção de um efluente decantado de boa qualidade, compatível com o tratamento biológico efetuado a montante, e a extração das lamas em excesso para destino final após desidratação (Pinto, 2013). À semelhança da decantação primária, também a decantação secundária é assegurada por dois decantadores de planta circular, com 1134 m² de área superficial cada, e nos quais se promove a separação da água residual de flocos biológicos formados no tanque biológico. A água residual é clarificada ou decantada, obtendo-se desta forma a denominada água residual tratada, a ser lançada no meio recetor do efluente final. Os flocos biológicos, também denominados lamas secundárias, são constituídos essencialmente por microrganismos ativos. A extração das lamas em excesso ocorre a partir de bombas submersíveis que as bombeiam periodicamente, para o flotador e para o reator biológico de lamas ativadas (recirculação em contínuo) (Da Silva, 2013; Pinto 2013). Esta recirculação de lamas para o reator biológico de lamas ativadas, permite a manutenção de uma concentração adequada de biomassa ativa para que ocorra a degradação aeróbia das águas residuais (Metcalf & Eddy, 2003; Da Silva, 2013).

2.1.2.2 Tratamento da Linha de Lamas (Fase Sólida)

No que diz respeito ao tratamento de lamas, os principais processos aplicados são o espessamento, a digestão anaeróbia (estabilização) e a desidratação (Figura 6). De seguida serão

descritas as operações e os processos usados para tratar, reduzir o teor de água e matéria orgânica presente nas lamas.

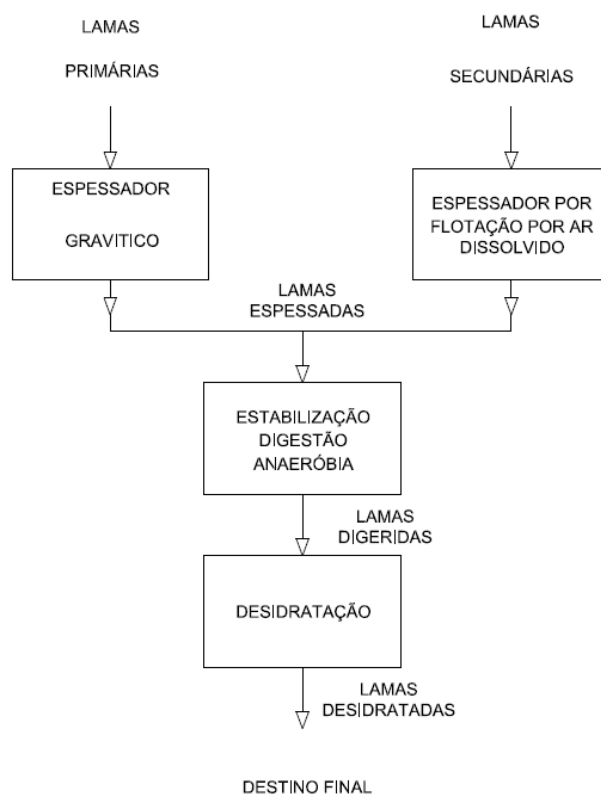


Figura 6 - Organograma do esquema do tipo de tratamento de lamas

Durante o processo de tratamento, a etapa que corresponde ao espessamento de lamas tem como objetivo remover a água das lamas de forma a reduzir o seu volume. No entanto, o material resultante continuará a ser um fluido. Esta etapa ocorre fundamentalmente para diminuir os custos de operação e os custos a jusante do processamento de lamas. Num aumento de 1 para 2% da percentagem de sólidos diminui em metade o volume das mesmas.

Os processos mais comuns de espessamento são: o espessamento gravítico no decantador secundário ou em tanques separados do decantador secundário, flotação por ar dissolvido, centrifugação, por gravidade em filtros de banda, ou em tambores rotativos (Tabela 2) (Santos, 2012). No entanto, devido às suas características individuais das lamas estas sofrem diferentes tipos de tratamento, ou seja, as lamas provenientes da decantação primária (lamas primárias) são espessadas através de espessadores gravíticos, enquanto as lamas provenientes da decantação secundária (lamas secundárias), são espessadas através de um DAF – *Dissolved air*

flotation, obtendo-se desta forma uma lama mista com maior concentração de sólidos (Santos, 2012; Da Silva, 2013).

Tabela 2 - Considerações dos Processos de Espessamento (Adaptado de Santos, 2012)

Método	Tipo de sólidos/ lamas	Frequência de uso e considerações
Gravítico, conjunto com o decantador	Lamas primárias e lamas activadas	Aplicação ocasional; impacto negativo no decantador primário
Gravítico, em tanque próprio	Lamas primárias não tratadas	Aplicação mais comum com resultados bons; Pode ser usado com a trituração; produção de odores
	Lamas primárias não tratadas e lamas activadas	Muitas vezes usado; Em pequenas instalações, resultados satisfatórios com concentrações de sólidos entre 4 a 6%. Em grandes instalações concentrações menores. Odores em tempo quente
	Lamas activadas	Raramente aplicado; concentrações de sólidos baixas (2 a 3%)
Flotação por ar dissolvido	Lamas primárias não tratadas e lamas activadas	Uso limitado; resultados semelhantes ao espessador gravítico
	Lamas activadas	Aplicação mais comum, mas com tendência para diminuir devido aos elevados custos de operação; boa concentração de sólidos (3,5 a 5%)

i. Espessamento Gravítico das Lamas Primárias

Com foi referido anteriormente, o tipo de lama a ser espessada tem um grande efeito na performance do espessamento. Sabe-se que o espessamento gravítico obtém melhores resultados com lamas puramente primárias (Tabela 3) (Santos, 2012). Assim, as lamas acumuladas nos decantadores primários são extraídas do fundo dos mesmos e enviadas para dois espessadores gravíticos (Figura 7). Nestes ocorrerá a redução do volume de lamas por suspensão de água intersticial (Metcalf & Eddy, 2003; Da Silva, 2013).

Tabela 3 - Concentração dos sólidos e eficiência na captura de sólidos no espessador gravítico (Adaptado, Santos, 2012)

Operação	Concentração de sólidos (%)		Captura de sólidos (%)	
	Gama	Típicos	Gama	Típicos
Espessadores gravíticos				
Lamas primárias	2,0 – 7,0	5,0 – 10	85 – 92	90
Lamas primárias e lamas activadas	4,0 – 7,0	6,0	80 – 90	85

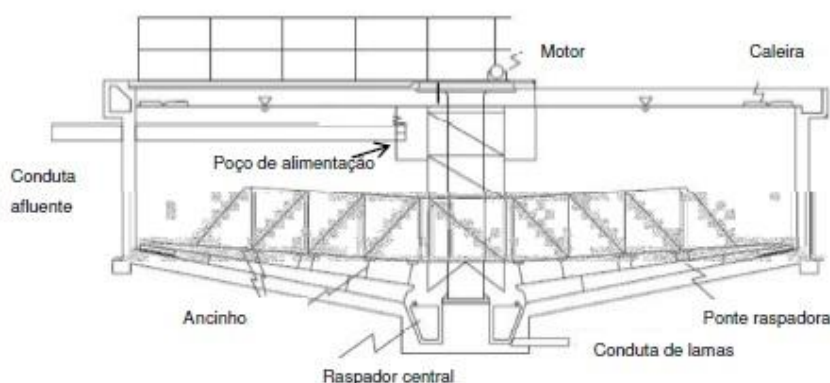


Figura 7 - Esquema de Espessador Gravítico Circular (Adaptado, Santos, 2012)

ii. Espessamento por Flotação das Lamas Secundárias

Nos espessadores por flotação podem ser utilizadas cargas de sólidos mais elevadas do que nos espessadores gravíticos, devido à rápida separação dos sólidos das lamas. Os espessadores por flotação por ar dissolvido podem funcionar com as cargas de sólidos sem adição de polímero entre 2,0 a 5,0 kg/m².h de área superficial, produzindo lamas espessadas com 3 a 5% de sólidos. Com a adição de polímeros a carga de sólidos pode aumentar entre 50 a 100% aumentando em 0,5 e 1,0% a concentração dos sólidos nas lamas espessadas (Santos, 2012). Os espessadores do tipo DAF podem ser de formato retangular ou circular. A escolha do seu formato prende-se essencialmente com o espaço disponível numa ETAR, ou seja, se o espaço for limitado vai optar-se por unidades retangulares, pois são mais fáceis de enquadrar. Contudo, a escolha do formato destas unidades também tem em conta a viabilidade financeira, isto é, as unidades circulares têm custos relativos mais baixos, em termos estruturais e de equipamento, comparativamente às anteriormente descritas. A escolha destes sistemas de funcionamento é decidida em função da qualidade da lama obtida, ou seja, da sua facilidade de flocular e da sua decantabilidade (Memória Descritiva, 1998; Da Silva, 2013). Para este processo, as lamas biológicas em excesso são extraídas dos decantadores secundários para um DAF. Este tipo de espessamento processa-se com a injeção de uma mistura de água recirculada do flotador com ar pressurizado a 7 bar. Esta mistura, ao baixar subitamente de pressão, liberta o ar em pequenas bolhas que ascendem e transportam os flocos das lamas para a superfície (flotação indireta). No entanto, o sistema instalado também está preparado para trabalhar em flotação direta, ou seja, o ar é misturado a alta pressão diretamente com as lamas e em seguida a mistura é introduzida no flotador, processando-se como o anteriormente descrito.

iii. Mistura das Lamas

Após a saída dos espessadores e do flotador, as lamas são recolhidas numa câmara de 15 m³, onde ocorre a sua mistura e onde se promove a sua homogeneização devido a uma agitação constante que evita ainda a deposição. A homogeneização das lamas aumenta de forma significativa a eficiência do processo de digestão anaeróbia, sobretudo quando os digestores têm baixo tempo de retenção (Metcalf & Eddy, 2003; Da Silva, 2013).

iv. Digestão Anaeróbia das Lamas Espessadas

A digestão anaeróbia é o método mais comum empregue nas ETAR que usam o sistema de lamas ativadas, na degradação da matéria orgânica na ausência de oxigénio livre. A digestão deste tipo permite a redução de sólidos na fração volátil, de forma a diminuir o poder de putrefação e o volume para deposição final das lamas, obtendo como produto final lamas estabilizadas e biogás (Metcalf & Eddy, 2003; Da Silva, 2013). De um modo geral, a dimensão global da estabilização de lamas pela digestão anaeróbia é medida pelo grau de destruição de sólidos voláteis que ocorre ao longo de todo o digestor. Tendo em conta que esta digestão é biologicamente controlada e depende do crescimento dos microrganismos, não é possível ocorrer uma completa destruição dos sólidos voláteis. Os rendimentos de destruição de sólidos habituais rondam os 40 a 65%. As percentagens mais baixas na destruição de sólidos ocorrem com lamas biológicas ou lamas que contêm concentrações significativas de matérias difíceis de degradar. O aquecimento durante a digestão aumenta as taxas de crescimento dos microrganismos, a taxa de digestão e a produção de gás. Contudo, as variações de temperatura têm uma influência muito negativa nos microrganismos metanogénicos, que podem causar a rutura do processo. Neste caso, após a mistura das lamas espessadas, estas são bombeadas da câmara para dois digestores, com 3000 m³ de volume, onde se processa a digestão anaeróbia, em regime mesófilo (~35°C). Os digestores são agitados através de um sistema de injeção de biogás comprimido e aquecidos por recirculação de lamas. Cada digestor contempla um circuito independente composto por permutadores de água-lama, bombas de recirculação e caldeiras de aquecimento de água. Estas também devem ser aquecidas com o calor recuperado dos motores de cogeração, sendo o circuito de águas comum ao das caldeiras.

v. Desidratação das Lamas em Centrífugas

A desidratação é um processo físico e tem como objetivo a remoção de parte da humidade das lamas, de modo a reduzir o seu volume e os custos associados ao encaminhamento para destino final (transporte e colocação). Existem vários processos de desidratação, sendo os mais comuns os dispositivos mecânicos. Estes dispositivos apresentam uma desidratação mais rápida, ocupam menos espaço, mas aumentam os custos de exploração. Os processos de desidratação mecânica podem ser realizados através de dispositivos de filtração, compressão, separação centrífuga e compactação (Santos, 2012). A centrifugação é um método de espessamento de lamas normalmente aplicado na desidratação das lamas biológicas. As centrífugas (Figura 8) podem ser utilizadas para desidratar lamas sem utilização de condicionamento químico sendo no entanto, a captura de sólidos e a qualidade da água clarificada melhorada consideravelmente quando os sólidos são condicionados com polímeros.

No caso em estudo, tudo se verifica como anteriormente descrito, ou seja, após digestão as lamas são submetidas a um processo de desidratação. Antes de entrarem nas duas centrífugas de desidratação, as lamas digeridas são misturadas com uma solução de polielectrólito, que é preparado num equipamento de preparação contínua e injetado na tubagem de alimentação às centrífugas. Por fim, o teor de água das lamas foi diminuído, reduzindo-se assim o volume a enviar para destino final. Todas as escorrências provenientes do processo são enviadas para a obra de entrada da ETAR (Memória Descritiva, 1998; Da Silva, 2013; Pinto, 2013).

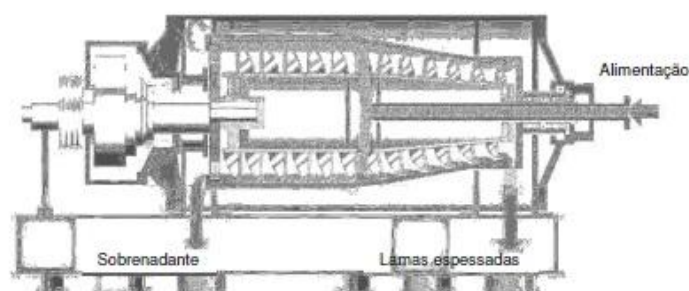


Figura 8 - Centrífuga (Adaptado de Santos, 2012)

vi. Armazenamento das Lamas

Após processo de desidratação, as lamas desidratadas são elevadas através de um parafuso transportador e de uma bomba, ao silo de armazenamento (volume de 100 m³) e

posteriormente enviadas para compostagem, a partir de um gestor de resíduos autorizado (Memória Descritiva, 1998).

2.1.2.3 Cogeração/Linha de Gás (Fase Gasosa)

O biogás produzido durante a digestão anaeróbia é o elemento central desta fase, sendo armazenado num gasómetro. O gasómetro é do tipo membrana, com uma capacidade de 1720 m³ que permite um tempo de armazenamento de cerca de 8,5 horas. Na transferência do biogás dos digestores para o gasómetro não é necessária a utilização de compressores, uma vez que os digestores estão em pressão. O biogás produzido é aproveitado para utilização nos motores de cogeração e nas caldeiras de produção de água quente para aquecimento dos digestores, sendo a energia elétrica vendida à rede. O excesso de biogás é queimado por uma tocha (Memória Descritiva, 1998; Da Silva, 2013).

Face a uma época em que os problemas ambientais e a escassez de energia imperam torna-se essencial despertar as sociedades para um consumo controlado e racional dos recursos finitos de que o planeta dispõe e para a utilização de fontes de energia renováveis. Às diferentes fontes de energia renovável junta-se o biogás, produto do processo de DA, como uma alternativa viável a nível da produção de energia. A DA é um processo que ocorre de forma natural na natureza há milhões de anos, mas cujo conhecimento remonta ao séc. XXX a.C., em que as populações aproveitavam o calor libertado pela fermentação dos estrumes animais para aquecimento. Este ponto marca o arranque para a evolução do conhecimento sobre o processo de DA e sobre as vantagens de um dos seus produtos, o biogás. Sendo a DA amplamente utilizada no tratamento de águas residuais (ETAR) nos dias de hoje e face à conjuntura de problemas anteriormente mencionados, a produção e biogás e o seu correto aproveitamento vêm afirmar-se como uma medida importante a nível energético. No entanto, para um bom desempenho deste processo de modo a conseguir uma boa produção de biogás é importante ter em conta todas as condições/fatores envolventes ao processo. A ETAR Sul da SIMRIA mostra-se como um exemplo de sucesso neste campo conseguindo fazer frente a algumas das suas necessidades energéticas através do aproveitamento do biogás produzido no seu sistema de tratamento anaeróbio. Este sucesso deve-se a uma constante monitorização de todas as condições adjacentes ao processo de modo a conseguir os melhores rendimentos e aliar os menores custos possíveis.

2.2 Digestão Anaeróbia

Na ETAR ocorrem diversos processos biológicos, desde o processo de lamas ativadas até à digestão anaeróbia. Neste subcapítulo vai ser abordado o processo de digestão anaeróbia que foi objeto de estudo deste trabalho. Associada à descrição do processo, serão então apresentadas as etapas da digestão anaeróbia, as vantagens e desvantagens e os fatores que afetam o processo.

2.2.1 Digestão Anaeróbia, Digestores e Biogás: Perspetiva Histórica

A produção de CH_4 em condições anaeróbias ocorre naturalmente desde há milhões de anos em diversos habitats tais como, fontes termais, trincheiras profundas do oceano, e o trato intestinal de bovinos, suínos, térmitas e seres humanos. No entanto, este conhecimento passou por diferentes fases ao longo dos tempos, tendo também em consideração a evolução humana. Ao pararem de migrar, as pessoas começaram a criar uma vida residencial na qual se integrava a agricultura e a criação de animais. Atividades associadas à utilização de resíduos necessários, como o estrume animal e rebentos de plantas, que no conjunto formam a biomassa e à qual se tentou dar utilidade para uma melhoria das condições de vida. Deste modo, passou a ser utilizada a fermentação da biomassa da qual se obtinha H_2 e CH_4 , que poderia ser usado como uma fonte de calor ou energia. A partir daqui foi possível distinguir três fases distintas na história do desenvolvimento do biogás, a inconsciente, a transitória e a consciente. A fase inconsciente ficou reconhecida entre o século XVII a.C. e o ano de 1808 e marcada pela utilização do processo de fermentação dos resíduos alimentares e animais como fonte de aquecimento de banhos, como acontecia por exemplo na Assíria no século XXX a.C. e na Pérsia durante o século XVII a.C. (Gonçalves, 2012). No entanto o biogás, também conhecido como gás dos pântanos ou fogo-fátuo, só foi realmente descoberto por Shirley em 1667 (Chasnyk *et al.*, 2015), sendo apenas um século mais tarde (1776) que o físico italiano Alessandro Volta reconheceu a presença de CH_4 no gás dos pântanos, que se formava em sedimentos existentes no fundo dos lagos e dos rios (Miranda e Silva 2009; Zilotti, 2012). Desde essa data passou cerca de um século até se provar que a metanogénese era um processo relacionado com a atividade microbiológica, sendo em 1808 que H. Davy reconhece o CH_4 como elemento relevante do processo, criando-se assim um “marco” no desenvolvimento do biogás que ditou o final da fase inconsciente e o início da fase transitória que durou até ao ano de 1921 (Alves, 1998; Chasnyk *et al.*, 2015). Em 1868, A. Béchamp descobre que a decomposição de biomassa pela fermentação é um processo

microbiológico e em 1875 L. Propoff determina uma gama de temperatura à qual se realiza a fermentação verificando ainda que a composição do biogás é independente da temperatura (Chasnyk et al., 2015). No ano 1881, L. Mouras com A. Moigno são premiados com uma patente pela construção da primeira fossa séptica, uma versão melhorada de uma câmara hermética de 1860 (Gerardi, 2003). E em 1884, Louis Pasteur apresenta à Academia das Ciências trabalhos que consideravam que a fermentação constituiria uma fonte de aquecimento e iluminação (Chasnyk et al., 2015). Após esta apresentação, é construída em Birmingham (1888) uma unidade de produção de biogás que utilizava o CH₄ na iluminação das ruas, seguindo-se Exeter (Inglaterra) dois anos depois com o projeto de uma fossa séptica por D. Cameron que utilizaria o gás produzido para a iluminação pública com uma melhor eficiência do tratamento relativamente à construída em 1881.

Van Sensus verificou em 1890 que a DA era feita por vários microrganismos e Omeliansui isolou os organismos que produzem H₂, ácido acético e butírico, a partir da celulose. Deduziu também que o CH₄ seria produzido a partir da redução do CO₂, pelo H₂ de acordo com a equação 1:



Entre 1895 e 1897, V. Omeljanskij investigou as bactérias que operavam a fermentação de biogás e descobriu que eram anaeróbias, classificando-as de acordo com as suas temperaturas ideais. No ano de 1901, N. Söhngen caracteriza-as como metano bactérias e entre 1906 e 1910 confirma os resultados de V. Omeljanskij, explicando todo o processo de fermentação para a reação de oxidação-redução em quatro etapas (hidrólise, acidogénese, octanogénese, e metanogénese). N. Söhngen demonstrou ainda que ocorria a redução de CO₂ para a formação de CH₄ e assumiu que o ácido acético é descarbonizado para fermentação de metano. Esta hipótese, hoje considerada correta, permaneceu em controvérsia por várias décadas. No entanto, em 1914, Thum e Reichle concluíram que o processo de DA se dava em duas fases: a ácida e a metanogénica, sendo estas designadas por digestão ácida e digestão metanogénica em 1916 por K. Imhoff. E ainda neste ano, K. Oechsner obteve ácidos butíricos a partir da fermentação da celulose, sendo em seguida este material decomposto em CH₄, de acordo com o método de V. Omelianskij. Entre 1913 e 1921, K. Imhoff and H. von Blunkin veem patenteado o seu projeto do processo de tratamento de lamas em Essen-Ruhr. Depois de todas as descobertas sobre fermentação do biogás e sobre as instalações de biogás, estes assuntos tornaram-se um tema de comum análise surgindo como solução no tratamento de efluentes e como uma fonte de luz,

calor e energia. Assim em 1921 considera-se terminada a fase transitória dando-se início à terceira fase, a fase consciente, que dura até aos dias de hoje. Após o ano de 1921, passa a registar-se uma maior atividade relativamente ao biogás e às suas potencialidades, nomeadamente na Alemanha. Este aumento de atividade foi marcado pelas obras de K. Imhoff e H. von Blunkin sobre o comportamento das bactérias mesófilas e termófilas em altas temperaturas e ainda pela vontade que a Alemanha apresentava em tornar-se independente a nível energético, devido à perda de algumas das suas reservas com a 1ª Guerra. Durante a 2ª Guerra Mundial estes estudos são intensificados e as conquistas conseguidas difundiram-se por todo o mundo e passando o biogás a ser um objeto de interesse a nível mundial (Chasnyk *et al.*, 2015). A partir do ano de 1948 e até aos nossos dias assistiu-se a um rápido desenvolvimento das unidades de biogás em todo o mundo, variando de acordo com os países e a região. Nas décadas de 50 e 60, regista-se uma relativa abundância das fontes de energia tradicionais, desencorajando assim a recuperação do biogás na maioria dos países desenvolvidos. Contudo, com a crise energética dos anos 70 regista-se uma diminuição do crescimento económico mundial e de uma subida acentuada do preço dos combustíveis convencionais, associada à espetável escassez destes. Assim volta a despertar o interesse e o encorajamento pelo investimento em soluções alternativas de produção de energia, como o caso do gás CH₄ proveniente dos digestores anaeróbios. Este interesse verificou-se tanto nos países ricos como nos países de Terceiro Mundo (Miranda e Silva, 2009). No entanto, em nenhum país o uso dessa tecnologia alternativa foi tão acentuado como na China e Índia, considerados líderes mundiais em número de unidades de biogás. Na Europa, 70 % das unidades existentes pertencem à Alemanha, registando-se outros resultados interessantes na Áustria e na Dinamarca. Nos EUA, por exemplo, existem 200 unidades de biogás e 10 no Canadá (Chasnyk *et al.*, 2015).

Atualmente, o biogás não é visto apenas como um subproduto da decomposição anaeróbia dos resíduos urbanos, resíduos animais e de lamas provenientes de ETAR's, mas como um forte alvo de pesquisas. Pesquisas que buscam formas de produção energética que possibilitem a redução do uso dos recursos naturais não renováveis, ou seja, que sejam ambientalmente equilibradas e economicamente atrativas (Zilloti, 2012; Miranda e Silva, 2009). Deste modo, a DA ganhou popularidade nos últimos anos, devido à sua capacidade para gerar energia a partir de resíduos (Kythreotou *et al.*, 2014). Hoje é um dos processos mais comumente utilizados nas ETARs, para a degradação de lamas provenientes de águas residuais e de lamas provenientes do processamento de alimentos. O aproveitamento energético do biogás produzido na DA apresenta-se assim como a solução que integra um ganho ambiental e a redução

de custos, uma vez que reduz o potencial tóxico das emissões ao mesmo tempo que produz energia (Alves, 2000).

2.2.2 Processo de Digestão Anaeróbia

A DA é um conjunto complexo de etapas bioquímicas que se encadeiam progressivamente promovendo a degradação da matéria orgânica e a redução de nutrientes, ocorrendo na ausência de O_2 e tendo por objetivo a estabilização da porção biodegradável das lamas primárias e secundárias resultantes do processo de tratamento de águas residuais (Martins, 2014; Astals *et al.*, 2013). Apesar de ser um processo conhecido e implementado há muitas décadas, não está ainda totalmente compreendido, devido essencialmente à complexidade da estrutura e dinâmica das comunidades microbianas onde se incluem as diferentes reações, microbianas e físico-químicas, envolvidas (Kim *et al.*, 2010; Lauwers *et al.*, 2013).

i. Etapas do Processo de Digestão Anaeróbia

O processo de DA está dividido em diferentes etapas que ilustram a sequência dos eventos microbiológicos que ocorrem ao longo do processo e que levam à produção do biogás (mistura de CH_4 e CO_2) (Gerardi, 2003). Cada uma destas etapas envolve vários grupos de bactérias, cada um deles com as suas próprias condições ideais, daí se dizer que a microbiologia da DA é complexa e delicada (Appels *et al.*, 2008). No que se refere ao número de etapas que compõem o processo as referências dos autores dividem-se, variando entre duas (em que a primeira fase corresponde à junção da hidrólise e da acidificação, e a segunda fase à conversão do acetato, H_2 e CO_2 em CH_4) (Aslanzadeh *et al.*, 2014), três (hidrólise, acidogénese e metanogénese) (Venkatakrishnan *et al.*, 2014) e quatro etapas (hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese) (Chamy e Ramos, 2011; Jain *et al.*, 2015). Na Figura 9 estão esquematizadas as etapas da DA, considerando quatro passos para a obtenção de biogás.

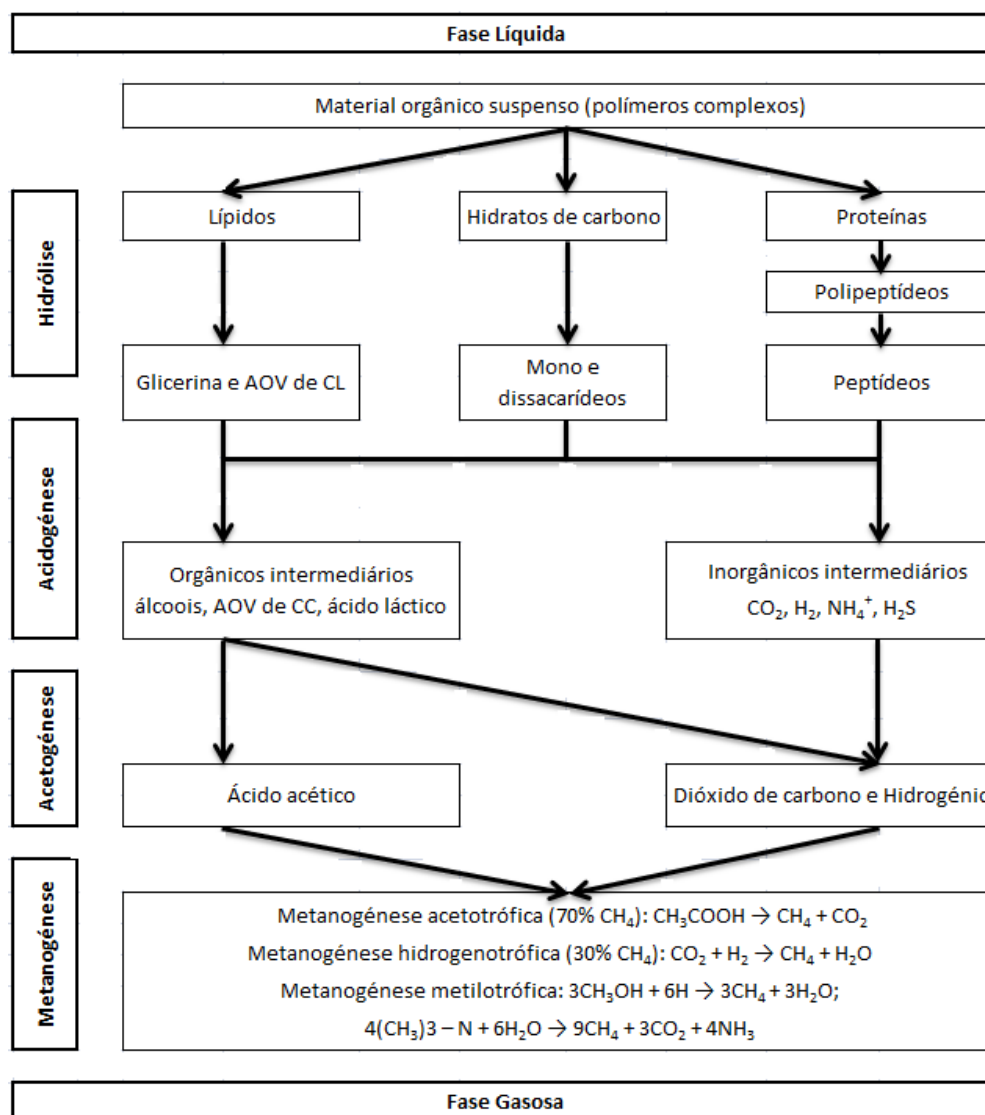


Figura 9 - Representação das quatro etapas do processo de digestão anaeróbia e principais compostos envolvidos em cada etapa (Adaptado de Lee *et al.*, 2014 e Mao *et al.*, 2015)

1) Hidrólise

Esta é a primeira etapa da DA, onde a matéria orgânica particulada e coloidal é solubilizada e hidrolisada em monómeros mais simples, uma vez que as bactérias não têm capacidade para assimilar a matéria orgânica na forma particulada (Kothari *et al.*, 2014). A reação de hidrólise ocorre através da intervenção de enzimas extracelulares libertadas por bactérias hidrolíticas (*Streptococcus*, *Bacillus*, *Enterobacteria*, etc.) (Divya *et al.*, 2015) e onde as moléculas mais complexas, como os lípidos, hidratos de carbono e proteínas (biopolímeros) são hidrolisados a compostos mais simples, como os AOV de cadeia longa (AOV de CL), açúcares e aminoácidos,

respetivamente (Kim *et al.*, 2010). Um exemplo de um composto insolúvel que sofre hidrólise num digestor anaeróbico é a celulose $[(C_6H_{12}O_6)_n]$ (comummente encontrada nas lamas primárias e secundárias) (Jain *et al.*, 2015; Gerardi, 2003). A hidrólise é condicionada por diversos fatores que determinam a velocidade e o grau de degradação do substrato, tais como: a temperatura, a composição do substrato, o tempo de residência no interior do digestor, o pH e as concentrações de compostos inibitórios, como o azoto amoniacal, e de alguns produtos da hidrólise (Coelho, 2014). Trata-se da etapa mais lenta de todo o processo de transformação da matéria biodegradável e, no caso de substratos complexos pode mesmo ser o passo limitante de todo o processo de degradação, uma vez que matéria rica em polímeros complexos torna a hidrólise mais lenta pela baixa acessibilidade do substrato. No entanto, se o substrato for facilmente hidrolisado, a etapa que controlará o processo anaeróbio será a metanogénese (Monteiro, 2008).

2) Acidogénese/Fermentação

Esta é a segunda etapa da DA, em que os produtos resultantes da hidrólise são transportados através da membrana celular para o interior da célula, onde são convertidos numa mistura de compostos mais simples como os AOV de cadeia curta (AOV de CC), álcoois, aldeídos e outros inorgânicos (CO_2 e H_2), através da ação das bactérias fermentativas acidogénicas. Estas devem a sua designação devido ao facto do seu principal produto ser os AOV (Jain *et al.*, 2015; Marinho, 2014). A população acidogénica representa cerca de 90% do total da população bacteriana dos digestores anaeróbios, tem tempos de duplicação curtos, pelo que se verifica que esta etapa não será limitante na globalidade do processo de degradação anaeróbia (Coelho, 2014). Nesta etapa em que ocorre a produção de ácidos, verificam-se os seguintes grupos de bactérias mais comuns: *Micrococcus*, *Syntrophobacter wolinii* (decompositora do propionato), *Syntrophomonas wolfei* (decompositora do butirato) e outras como, *Clostridium spp.*, *Pseudomonas* e *Flavobacterium* (Gerardi, 2003; Khalid *et al.*, 2011; Divya *et al.*, 2015).

3) Acetogénese

Na etapa da acetogénese, os produtos obtidos na acidogénese são convertidos, por ação das bactérias acetogénicas ou sintróficas e homoacetogénicas, em acetato, CO_2 e H_2 , e serão posteriormente utilizados como substratos diretos para a produção de CH_4 , na fase da metanogénese. As bactérias homoacetogénicas produzem o acetato a partir do CO_2/H_2 ou a partir

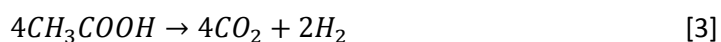
de compostos orgânicos com vários carbonos (como os açúcares), enquanto as acetogénicas produzem H_2 (sendo vulgarmente designadas por OHPA - *obligate hydrogen producing acetogens*) e estão envolvidas na β -oxidação dos ácidos orgânicos de cadeia longa, uma vez que as bactérias da etapa anterior, as acidogénicas, são incapazes de degradar estes compostos (Coelho, 2014).

4) Metanogénese

E por fim, a última etapa do processo, onde uma variedade de bactérias metanogénicas (*Methanospirillum*, *Methanosarcina*, *Methanobacteria*, *Methanococcus*, etc) (Divya *et al.*, 2015) consomem acetato, CO_2 e H_2 para produzir CH_4 . Nenhuma espécie de bactérias metanogénicas é capaz de utilizar todos os substratos, sendo por isso essencial a presença não só de um grande número de bactérias formadoras de CH_4 , mas também de uma grande diversidade deste tipo de bactérias. Existem três grupos principais de bactérias formadoras de CH_4 , nomeadamente as hidrogenotróficas metanogénicas, as acetotróficas metanogénicas e as metilotróficas metanogénicas. Estes diferentes grupos de bactérias originam também diferentes mecanismos reacionais. Deste modo, temos as bactérias hidrogenotróficas metanogénicas, que utilizam o H_2 para converter o CO_2 em CH_4 (Equação 2). Estas bactérias ajudam ainda a manter uma baixa pressão parcial de H_2 no digestor anaeróbio, necessária para o funcionamento correto das bactérias acetotróficas, uma vez que estas são negativamente afetadas pela acumulação de H_2 e ajudando a controlar o potencial redox do meio (Gerardi, 2003; Flor, 2006).

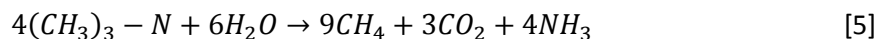
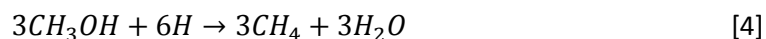


As bactérias acetotróficas metanogénicas, apesar de serem mais sensíveis a condições adversas como a presença de agentes tóxicos, são responsáveis por cerca de 60-70% da produção de CH_4 a partir do acetato (Coelho, 2014). Os principais grupos responsáveis por esta produção são *Methanosarcina* e *Methanothrix*. As bactérias acetotróficas dividem o acetato em CH_4 e CO_2 , sendo este CO_2 convertido em CH_4 pelas hidrogenotróficas metanogénicas (Equação 3).



O grupo das metilotróficas, bactérias que crescem em substratos que contêm o grupo metilo ($-CH_3$), ou seja, que incluem metanol (CH_3OH) (Equação 4) e metilamina $[(CH_3)_3-N]$

(Equação 5), produzem CH_4 a partir dos grupos metilo e não do CO_2 como as bactérias pertencentes aos grupos anteriormente referidos (Gerardi, 2003; Monteiro, 2008).



ii. Vantagens e Desvantagens do Processo de Digestão Anaeróbia

A comparação com outros métodos de estabilização de lamas revela algumas das vantagens e desvantagens da DA. Na Tabela 4 encontra-se um resumo das principais vantagens e desvantagens deste processo. No que diz respeito às vantagens do processo de DA, uma destruição de sólidos de aproximadamente 25-45 % das lamas que são introduzidas no digestor resultam numa economia dos processos de desidratação e o sobrenadante contém sólidos suspensos dissolvidos, material orgânico particulado (compostos consumidores de oxigénio), fósforo e azoto, o que faz com que a sua recirculação provoque maiores necessidades de oxigénio e aumente a carga orgânica e de nutrientes no sistema. Uma das desvantagens da DA está associada aos custos de instalação e manutenção das infraestruturas, nomeadamente a construção de reatores de grandes dimensões com cobertura, bombas para alimentação e recirculação de lamas e permutadores de calor. Numa perspetiva de otimização de recursos, as lamas digeridas contêm nutrientes como azoto, fósforo e algum teor em matéria orgânica que podem melhorar a fertilidade e textura dos solos. Por outro lado, com a produção de uma fonte de energia limpa, as instalações onde ocorre a DA vão sustentar a manutenção do processo (aquecimento e mistura) e os excessos podem ser utilizados para produzir energia elétrica que pode ser utilizada noutros órgãos da ETAR. (Metcalf & Eddy, Inc. 2003; Holm-Nielsen et al., 2009; Nges e Liu, 2010; Pinto, 2013; Ruffino et al., 2015).

Tabela 4 - Resumo das principais vantagens e desvantagens do processo de DA (Adaptado de Metcalf & Eddy, Inc. 2003; Holm-Nielsen *et al.*, 2009; Nges e Liu, 2010; Pinto, 2013; Ruffino *et al.*, 2015)

Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Menor volume de reator • Menos gasto energético • Poucas necessidades nutricionais • Menor produção de lamas biológicas • Redução de biosólidos e estabilização de substâncias orgânicas • Redução de massa e volume das lamas através da conversão da matéria orgânica em SV e estes em CH₄, CO₂ e H₂O • Os microrganismos patogénicos tornam-se inativos e são eliminados • As lamas digeridas podem ser valorizadas e utilizadas como corretoras de solos • O odor das lamas digeridas é reduzido • Produção de gás CH₄, uma potencial fonte de energia
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Maior período de iniciação até desenvolver o inventário necessário de biomassa • Pode requerer a adição de alcalinidade • Pode requerer tratamento adicional, como um processo de tratamento aeróbio, para atender aos requisitos de descarga • TRH longos (superiores a 10 dias), necessários para desenvolver e manter a população de bactérias metanogénicas • A qualidade do sobrenadante da DA de lamas é baixa • A remoção biológica de azoto e fósforo não é possível • Muito mais sensível ao efeito adverso de temperaturas baixas nas velocidades de reação • Processo mais suscetível a perturbações devido a substâncias tóxicas • Potencial para a produção de cheiros e gases corrosivos • Os custos de instalação e manutenção são elevados

iii. Produtos da Digestão Anaeróbia

Do processo de DA resultam essencialmente dois produtos: o biogás (tema deste trabalho) e o resíduo digerido. O resíduo digerido, constituído pelas fração sólida e fração líquida, é rico em nutrientes como o fósforo e o azoto, podendo assim ser utilizado como fertilizante na agricultura. Contudo, este resíduo pode apresentar agentes patogénicos. Quando a DA é realizada na gama termófila essa probabilidade é reduzida, mas quando se processa na gama mesófila, o resíduo digerido deve ser submetido a um tratamento térmico, de modo a eliminar possíveis agentes patogénicos (Carapinha, 2012). Dos produtos da DA, o biogás devido às suas características combustíveis, é sem dúvida o que apresenta maior potencial podendo ser reaproveitado via energética, fazendo assim com que cresça o interesse pela DA. O biogás é uma mistura de gases como o azoto (N_2), o hidrogénio (H_2), o sulfureto de hidrogénio (H_2S), o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2), sendo os seus principais constituintes o CH_4 , cujo teor pode variar entre os 55 e os 70% (v/v) e o CO_2 , cujo teor variará entre os 45 e os 30% (v/v). Os restantes gases constituintes do biogás encontrar-se-ão em quantidades residuais e a sua constituição varia consoante a qualidade e biodegradabilidade da matéria orgânica a degradar, bem como com as condições de funcionamento do processo.

O metano puro e em condições normais de pressão e temperatura (1 atm e 0°C) tem um poder calorífico de inferior (PCI) de 35,6 MJ/m³ permitindo este gás que o biogás seja utilizado como combustível gasoso para a produção de energia elétrica, térmica e mecânica, proporcionando assim a valorização energética do biogás produzido. O reaproveitamento do biogás pode ser conseguido através da sua queima em motores de cogeração, permitindo deste modo o fornecimento de calor ao processo de DA, mantendo a temperatura do digestor constante. Em alternativa, o biogás queimado pode servir como fornecedor de energia elétrica para a instalação ou pode ser vendido à rede de distribuição elétrica, levando à diminuição de custos energéticos (Carapinha, 2012).

iv. Fatores que afetam o Processo de Digestão Anaeróbia

A DA da matéria orgânica é um processo complexo que implica não só um conjunto de diferentes etapas de degradação como a ação de um grande e diferenciado conjunto de microrganismos específicos para cada passo da degradação. Deste modo, é importante manter um equilíbrio do sistema ecológico a partir de um controle rigoroso das condições/fatores

ambientais. No entanto, devido à incerteza induzida pela complexidade do processo de DA e ao facto de existir uma multiplicidade de fatores que influem no processo, torna-se difícil chegar a um consenso sobre os parâmetros mais importantes para controlar um digestor anaeróbio. Contudo, numa primeira instância, os parâmetros mais importantes serão o pH, a alcalinidade e a temperatura (Flor, 2006; Deepanraj *et al.*, 2015). De seguida serão identificados de modo independente, cada um dos principais fatores.

a) pH e Alcalinidade

O pH e a alcalinidade estão relacionados entre si, uma vez que a alcalinidade é um dos métodos mais usados para um correto controlo do pH. Estes parâmetros indicam a tendência de acidificação nos digestores anaeróbios e garantem um ambiente adequado para um processo metanogénico produtivo (Akbas *et al.*, 2015). Segundo Boe *et al.* (2010), a utilização isolada do pH como indicador de estabilidade pode revelar-se pouco sensível a variações na acumulação de AOV, podendo a capacidade tampão ser suficiente para neutralizar os AOV produzidos, criando assim variações de pH muito lentas e tardias. Daí ser útil fazer uma monitorização cruzada de ambos os parâmetros.

A alcalinidade deriva da quebra das ligações orgânicas e está presente, principalmente, sob a forma de bicarbonatos que estão em equilíbrio com o CO₂ para um determinado pH (das Neves, 2009). À medida que ocorre a etapa de acidogénese e as bactérias vão produzindo ácidos e CO₂, verifica-se uma diminuição do pH. É nessa fase que os carbonatos/bicarbonatos vão consumir esses ácidos impedindo assim as flutuações de pH, ou seja, criando um efeito tampão (Ward *et al.*, 2008). Quando a quantidade de AOV presentes é pequena, a alcalinidade total é praticamente igual à alcalinidade em bicarbonato. Quando os AOV aumentam são neutralizados pela alcalinidade em bicarbonato (Zilotti, 2012). A relação entre a alcalinidade, o CO₂ e o pH obedece às seguintes reações, descritas nas equações 6 e 7:



Sendo a DA um processo que engloba grupos distintos de bactérias com diferentes graus de sensibilidade relativamente ao pH (Tabela 5), é importante saber qual o pH que maximiza a eficiência global do processo (Lema *et al.*, 1991). As bactérias metanogénicas têm um crescimento

ótimo numa faixa estreita de pH que pode variar entre 6,8-7,6 (Gerardi, 2003), sendo o pH ótimo para a metanogénese de 7,0. Para pH inferior a 6,6 a taxa de crescimento para as bactérias metanogénicas é drasticamente reduzida (Soares, 2014).

Tabela 5 - pH ótimo dos diversos grupos de bactérias intervenientes no processo de DA (Adaptado de Gonçalves, 2012)

Grupo Bacteriano	pH ótimo
Hidrolíticas	7,2-7,4
Acidogénicas	±6
Acetogénicas	7,0-7,2
Metanogénicas	6,8-7,6
Redutoras de sulfatos	7,3-7,6

b) Temperatura

Este é um dos fatores cruciais no processo de DA, uma vez que atua sobre este sob diversas formas, provocando alterações no metabolismo microbiano, no equilíbrio iónico do meio, na solubilidade do substrato e na taxa de produção de metano (Chae *et al.*, 2008; Luo *et al.*, 2015). A temperatura tem de facto uma grande influência sobre a eficiência do processo anaeróbio dado que uma pequena variação de alguns graus num curto espaço de tempo consegue afetar de forma global toda a atividade e complexidade biológica, como é o caso das bactérias formadoras de CH₄, que a 10°C apresentam uma atividade muito baixa e acima dos 65°C são destruídas pelo calor (Gerardi, 2003; Zilotti, 2012; Pap *et al.*, 2015). Tendo em conta a grande diversidade microbiana, existem também diversas gamas de temperatura ótima. No entanto, no caso dos processos anaeróbios é comum considerarem-se três gamas de temperatura, de acordo com a atividade dos microrganismos e a produção de biogás: (1) gama Psicrófila (<25°C); (2) gama Mesófila (25-40°C); e (3) gama Termófila (>45°C) (Figura 10). Importa referir que é nas gamas mesófila e termófila, a 35°C e 55°C respetivamente (Ward *et al.*, 2008), que as bactérias metanogénicas apresentam um maior desenvolvimento e, consequentemente, uma maior produção de biogás e de rendimento em CH₄ (El-Mashad *et al.*, 2004). Na gama termófila é possível alcançar taxas de metabolismo e crescimento mais elevadas, maior taxa de morte de patogénicos e maior velocidade das reações químicas. Contudo, em comparação com gama mesófila, requer maior consumo de energia para o aquecimento do digestor e os microrganismos

termófilos são mais sensíveis à presença de elementos tóxicos e à variação de condições de operação do digestor (por exemplo, a carga orgânica aplicada). Deste modo, os processos que operam na gama mesófila tornam-se mais estáveis e fáceis de controlar (El-Mashad *et al.*, 2004; Appels *et al.*, 2008). Por tudo isto, a DA em ETARs é, normalmente, realizada na gama mesófila, com uma temperatura ótima de cerca de 35°C (Gerardi, 2003).

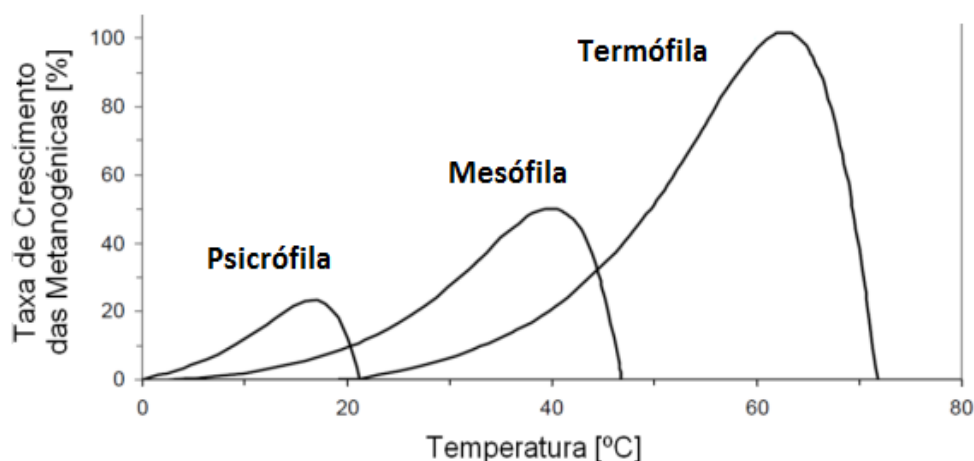


Figura 10 - Taxa de crescimento relativa dos microrganismos psicrófilos, mesofílicos e termofílicos (adaptado de Gonçalves, 2012)

c) Carga de sólidos, TRH e TRS

Existem dois tempos de retenção muito significativos num digestor anaeróbico. E são eles, o tempo de retenção de sólidos (TRS) e o tempo de retenção hidráulico (TRH). O TRS é o tempo médio que as bactérias (sólidos) estão no digestor anaeróbico. O TRH é o tempo médio em que as águas residuais ou as lamas estão no digestor anaeróbico (Appels *et al.*, 2008). Estes tempos são utilizados como critérios de dimensionamento para um digestor anaeróbio (Lee *et al.*, 2011), como por exemplo o TRH é utilizado para a determinação do volume do reator. Quanto ao TRS, este define a seleção de espécies microbianas predominantes no reator (Lee *et al.*, 2014). De todas as condições operacionais associadas a um digestor anaeróbio, como por exemplo, a temperatura, a concentração de sólidos e o teor de sólidos voláteis das lamas de alimentação, o TRH é talvez a condição operacional mais importante no que respeita ao desempenho e estabilidade da DA, afetando também a conversão dos sólidos voláteis em produtos gasosos e a extensão da produção de CH₄. O TRH é ainda responsável por manter um crescimento estável dos microrganismos metanogénicos no digestor (Zuo *et al.*, 2015). Sabe-se que o tempo de geração (i.e., o tempo requerido para duplicar o número de bactérias ou para dobrar a população

microbiana) das bactérias metanogénicas é relativamente longo comparado com o tempo de geração de bactérias aeróbias ou facultativas, variando de menos de dois dias até mais de 20 dias, a temperatura de 35°C, levando a que os tempos de retenção hidráulica típicos sejam de entre 15 a 20 dias (Gonçalves, 2012).

As etapas que compõem o processo de DA estão diretamente relacionadas com o TRS, ou seja, um aumento ou decréscimo no TRS vai resultar igualmente num aumento ou decréscimo da extensão de cada uma das reações. Cada uma destas reações tem um TRS mínimo e se o TRS apresentado for inferior a esse mínimo, as bactérias terão um crescimento lento que implicará, à partida, uma falha no processo de digestão (Metcalf & Eddy, 2003; Apples *et al.*, 2008). Em suma, o tempo de retenção necessário para que ocorra a decomposição anaeróbia nos reatores varia com, as diferentes tecnologias, temperaturas do processo e composição dos resíduos. Contudo, para o tratamento de resíduos em processos mesofílicos e termofílicos, sabe-se que o tempo de retenção pode variar entre 10 a 40 dias, sendo requeridos TRH menores nas zonas termofílicas. Reatores com alta taxa de sólidos e a operar em condições termófilas têm, normalmente, um TRH de 14 dias (Gonçalves, 2012).

d) Potencial Redox (*Eh*)

O potencial redox é um indicador importante no estado da DA e da termodinâmica das reações que ocorrem no meio, exprimindo a capacidade de cada molécula receber ou doar eletrões, possibilitando identificar rapidamente qual o tipo de reações dominantes (Tabela 6). A análise regular deste parâmetro indica ainda a possibilidade da presença de materiais oxidantes que possam vir a afetar a eficiência do sistema (Gerardi, 2003).

É fundamental manter um ambiente de anaerobiose estrita, de modo a conseguir um bom funcionamento da biomassa metanogénica, cuja atividade é limitante do bom desempenho dos digestores anaeróbios. Desta forma é importante manter o potencial redox do meio com valores inferiores a -200mV, sendo que o potencial redox normal para uma boa digestão anaeróbia ronda os -260mV, a pH 7 (Monteiro, 2008; Appels *et al.*, 2008). A alteração deste parâmetro antecipa a acumulação de ácidos e a variação de pH, constituindo o indicador com a resposta mais rápida para o controlo do comportamento do processo (Gonçalves, 2012).

Tabela 6 - Potencial de oxidação-redução e respiração (Adaptado de Gerardi, 2003)

Tipo de respiração	Molécula final da cadeia de eletrões	Eh [mV]
Aeróbia ou oxida	O ₂	>50
Anaeróbia ou anóxica	NO ₃ ⁻	
Anaeróbia ou redução-sulfato	SO ₄ ²⁻	<-400
Anaeróbia ou fermentação de ácido e álcoois	CH ₂ O	<-100
Anaeróbia ou produção de metano	CO ₂ (carbonato*)	<-300

e) Mistura

A mistura nos reatores apresenta algumas vantagens como, o aumento da homogeneidade dos constituintes do meio, como a biomassa, substrato e outros nutrientes; e a equalização da temperatura por todo o reator, através do aumento mecânico dos fluxos convectivos e difusivos. Desta forma o contacto biomassa/substrato é maior tornando os processos degradativos mais rápidos permitindo tempos de retenção mais baixos, rápida dispersão dos produtos finais do metabolismo produzidos durante a digestão e também de algum material tóxico que tenha entrado no reator, minimizando assim os efeitos de inibição locais. Por outro lado, impede que no caso de um reator de fase líquida materiais inertes e aglomerados de biomassa precipitem no fundo do reator causando uma menor eficiência de transferência de massa (Gonçalves, 2012; Pinto, 2013).

f) Nutrientes

De todos os organismos vivos, os microrganismos são os mais versáteis e diversificados nas suas exigências nutricionais (Gomes, 2013). No processo de degradação anaeróbia é essencial a satisfação dos requisitos nutricionais dos diversos grupos de microrganismos presentes, de modo a garantir o seu crescimento decorre de forma estável. No entanto, basta que ocorra uma redução significativa da carga poluente, para se verificar uma redução na produção de biomassa (Monteiro, 2008). As águas residuais domésticas são ricas numa vasta variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, necessários ao crescimento microbiológico. Nestas, estão presentes alguns dos compostos essenciais em elevadas quantidades como carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e fósforo (P), bem como compostos necessários em menores quantidades, como o

magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca) e manganês (Mn) (Mata-Alvarez *et al.*, 2000; Da silva, 2013).

g) Compostos tóxicos ou inibidores

Alguns dos agentes tóxicos ou inibidores mais comuns num digestor anaeróbio são o azoto amoniacal, o sulfureto de hidrogénio, o sódio, o potássio, os metais pesados, os ácidos orgânicos voláteis e o oxigénio. O azoto amoniacal e o sulfureto de hidrogénio, quando presentes na DA, são tóxicos para os microrganismos, uma vez que conseguem atravessar a membrana celular, alterando a atividade enzimática e a estrutura das proteínas. Esta toxicidade aumenta quanto maior for a temperatura e o pH do meio (Appels *et al.*, 2008).

3. Material e Métodos

Neste trabalho são consideradas duas fases. A primeira fase referente aos ensaios no laboratório da ETAR, onde foi estudada a recuperação do biogás retido nas lamas anaeróbias digeridas. A segunda fase relativa aos ensaios realizados no laboratório do DAO onde foi estudado o potencial metanogénico das duas correntes de lamas em estudo, lamas mistas e lamas anaeróbias digeridas, em diferentes condições de operação (alteração das condições de funcionamento do digestor anaeróbio primário e transformação do tanque tampão em bioreator).

3.1 Ensaios no laboratório da ETAR

O período de permanência na ETAR permitiu o conhecimento do espaço e do seu funcionamento, em particular do sistema de tratamento anaeróbio de lamas (alvo de estudo). Ainda durante este período foi feito um acompanhamento da recolha e análise de amostras no local, referentes à linha de água e à linha de lamas. Destas recolhas foram também armazenadas amostras para reproduzir no laboratório do DAO algumas análises. Mais tarde foi realizada a montagem de um *kit* semelhante ao utilizado no laboratório do DAO para a realização de ensaios com lamas digeridas frescas, retiradas diretamente da corrente de saída do digestor anaeróbio.

3.1.1 Descrição da montagem laboratorial

No laboratório das instalações da ETAR foi feita uma montagem experimental semelhante à utilizada no laboratório do DAO (Figura 11). Contudo, nesta montagem foi excluído o banho de água termostaticado, ou seja, não havia aquecimento, pelo que o ensaio decorreu à temperatura ambiente (15-25°C). O recipiente utilizado normalmente como reator em processos de biodegradação foi utilizado nestes ensaios e tinha uma capacidade volumétrica útil de 5 L; para recolha de biogás utilizou-se o método de deslocamento de água e um recipiente com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH, 2 M), que permitiu capturar o CO₂ presente no biogás (Giordano et al., 2011); e foi ainda aplicada uma agitação constante através de um ímã e uma placa de agitação para impedir a acumulação dos materiais sólidos no fundo e promover a mistura, de modo a facilitar a libertação do biogás. A aplicação de uma agitação constante surgiu mediante a análise sobre os valores de volume de biogás recolhidos nos primeiros dias de ensaios. Conseguiu-se perceber que uma simples agitação manual temporária fazia toda a diferença. A

cada novo ensaio, eram recolhidas lamas diretamente do digestor anaeróbio (lamas frescas). Estes ensaios foram realizados por períodos de 24 horas, e decorreram num total de 42 dias. Em cada ensaio foram analisados os seguintes parâmetros: temperatura, pH, COQ e AOV. Estes ensaios tiveram como objetivo o estudo da quantificação do biogás retido nas lamas anaeróbias digeridas e que se iria perder no tanque tampão.



Figura 11 - Montagem experimental realizada nas instalações da ETAR

3.2 Ensaios no laboratório do DAO

As condições iniciais dos ensaios realizados no laboratório foram previamente definidas de acordo com uma matriz experimental. Antes de iniciar os ensaios era necessário efetuar cálculos para a determinação dos volumes de inóculo anaeróbio (biomassa anaeróbia), de um substrato (lamas mistas ou lamas anaeróbias digeridas), de nutrientes e de alcalinidade necessários em cada reator, assim como da quantidade de água destilada para perfazer o volume final de 1,5 L. Numa segunda fase, após o conhecimento sobre as condições reais de funcionamento do sistema de tratamento anaeróbio de lamas da ETAR Sul, repetiu-se toda a descrição da primeira fase referida anteriormente, onde foram iniciados novos reatores sem adição de alcalinidade externa e sem adição de nutrientes.

3.2.1 Descrição da montagem laboratorial

Nestas montagens laboratoriais foram utilizados reatores de vidro, com uma capacidade de 1,5L de volume útil (Figura 12). Os dois reatores iniciais (designados de R1 e R2) operaram num banho de água à temperatura de 50°C, onde um termostato submerso com um termómetro acoplado garantiu o controlo da temperatura da água do banho termostaticado. À superfície da água foram colocados pedaços de esferovite para diminuir as perdas de calor através da superfície água/ar. Este processo foi repetido com os restantes reatores que operaram posteriormente.



Figura 12 - a. Modelo do reator de vidro utilizado nos ensaios. b. Banho de água termostaticado com esferovite.

O mesmo processo foi repetido, após 25 dias de operação de R1 e R2 para dois novos reatores (designados R3 e R4), mas agora para um banho à temperatura de 35°C. No que diz respeito às amostragens, a “cabeça” do reator foi preparada de forma a conter duas saídas para diferentes amostragens, ou seja, uma para as amostras líquidas, do interior do reator (recolhidas com uma seringa), e uma segunda saída para as amostras gasosas (de biogás) produzidas. Quanto às amostragens realizadas em cada um dos diferentes ensaios, estas tiveram a seguinte periodicidade, nos dois/três primeiros dias foram realizadas amostragens diárias passando depois a realizar-se entre duas a três vezes por semanas, sempre no mesmo horário (Rodríguez-Caballero *et al.*, 2014).

O volume de biogás produzido foi contabilizado utilizando um sistema de deslocamento de água (montagem experimental representado no esquema das Figura 13 e Figura 14. Neste

sistema de deslocamento de água, o biogás produzido circula por um borbulhador, que contém cerca de 2cm de água de destilada, por forma a evitar a entrada de ar no reator. Do borbulhador, o biogás é direcionado através de uma tubagem para uma ampola (2L) com água destilada. A utilização de água destilada na ampola em vez de água da torneira deve-se ao facto de o laboratório em que decorreram os ensaios apresentar uma temperatura ambiente relativamente elevada, devido a uma grande incidência de luz solar. Desta forma, é reduzida a proliferação de algas no interior das ampolas (também estas expostas à luz solar). A entrada de biogás na ampola gera uma deslocação do nível da água, cujo volume foi sendo contabilizado, cumulativamente.

Legenda:

- 1 – Banho de água
- 2 – Termóstato
- 3 - Reator anaeróbio
- 4 - Sistema para amostragem do reator
- 5 – Saída de biogás
- 6 – Derivação em T para amostragem de biogás
- 7 – Borbulhador
- 8 – Ampola
- 9 – Tubo de vidro em L
- 10 – Proveta graduada para recolha e medição da água que sai da ampola.

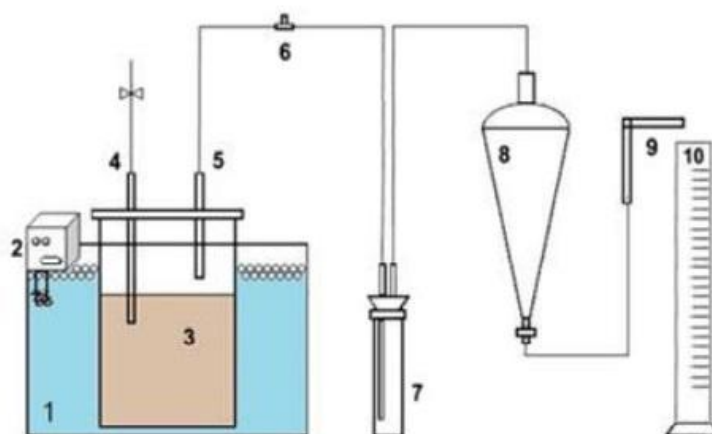


Figura 13 - Representação esquemática da montagem laboratorial (Adaptado de Marinho, 2014)



Figura 14 - Montagem experimental do sistema de deslocamento de água utilizado nos ensaios

3.2.2 Substratos e Inóculo

O inóculo e os substratos utilizados neste estudo tiveram origem na ETAR Sul da SIMRIA, que realiza o tratamento de efluentes urbanos e industriais de algumas regiões do distrito de Aveiro. Os substratos utilizados nestes ensaios foram as lamas mistas e as lamas anaeróbias digeridas. As lamas mistas são constituídas pela mistura das lamas primárias e lamas secundárias resultantes do tratamento primário e secundário da ETAR da SIMRIA. As lamas anaeróbias digeridas provêm do digestor anaeróbio da ETAR e funcionaram também como inóculo. Na Tabela 7 encontra-se a caracterização inicial das lamas mistas e lamas anaeróbias.

Tabela 7 - Caracterização em termos de sólidos das duas correntes de lamas em estudo

	SST _{médio} [g/L]	SST [%]	SSV _{médio} [g/L]	SSV [%]	pH
Inóculo	47,18	4,72	31,87	3,19	7,4
Substrato	32,82	3,28	25,36	2,54	5,8

Em relação às lamas mistas, estas devem ser alvo de estudo e investigação de processos alternativos para o seu tratamento e valorização. De acordo com a legislação em vigor, o artigo 7º do Decreto-Lei n.º183/2009, de 10 de agosto, os resíduos que tenham possibilidade de reciclagem e valorização, deve ser minimizada a sua deposição em aterro, através de restrições à admissão de resíduos. No entanto, há já uma via de valorização das lamas que tem sido posta em prática, a

utilização das mesmas como fertilizantes agrícolas. Sendo a sua utilização regulada pelo Decreto-Lei n.º276/2009, de 2 de outubro, com dois objetivos ambientais principais, “a credibilização da operação de valorização de resíduos e a proteção do ambiente e da saúde pública” (Marinho, 2014).

3.2.3 Condições Operacionais dos Reatores Anaeróbios Descontínuos

Na Tabela 8 estão sumarizadas as condições estudadas em cada reator *batch* permitindo uma leitura global de todos os reatores de uma forma simples e concisa. Nestes reatores, com uma capacidade volúmica de 1,5 L, foram adicionadas quantidades de substrato e inóculo, previamente calculadas mediante o teor de sólidos totais e da razão entre substrato e inóculo pretendida. Foram também adicionados, por cada 1kg de alimentação, 1 mL da solução de macronutrientes e 1 mL da solução de micronutrientes. Sendo a composição de cada uma destas soluções descrita na Tabela 9. O ajuste do volume dos reatores foi feito através da adição de água destilada. Após a mistura, os reatores foram purgados com uma corrente de azoto (99,999%), durante cerca de 5/10 minutos, de modo a remover qualquer teor de oxigénio do meio e por forma a proporcionar um ambiente anaeróbio ao sistema. De seguida foram selados e emersos no banho de água quente. Logo de seguida, foram recolhidas amostras do seu interior, designadas “amostra zero” e feita a leitura de pH e a determinação do teor em sólidos (Arroja *et al.*, 2012).

Tabela 8 - Resumo das condições estudadas nos ensaios batch

Reator	T [°C]	Alc	Adição de nutrientes	Adição de lamas mistas
R1	50	10	SIM	SIM
R2	50	0	SIM	SIM
R3	35	0	NÃO	SIM
R4	35	0	NÃO	NÃO
R5	50	0	NÃO	SIM
R6	50	0	NÃO	NÃO

Tabela 9 - Soluções de nutrientes utilizados nos reatores descontínuos (Adaptado Marinho, 2014)

Composto	Massa [g/L _{solução}]
Macronutrientes I	
NH ₄ Cl	165,7742
KH ₂ PO ₄	36,1542
Macronutrientes II	
CaCl ₂ .2H ₂ O	7,7904
MgSO ₄ .7H ₂ O	8,788
Micronutrientes	
FeCl ₂ .6H ₂ O	0,9753
CoCl ₂ .6H ₂ O	0,9749
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,2432
CuCl ₂ .2H ₂ O	0,0148
ZnCl ₂	0,024
H ₃ BO ₃	0,0257
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	0,3091

3.2.4 Controlo da Operação dos Reatores

Os primeiros reatores constituídos, que corresponderam ao período de adaptação a materiais e métodos de operação, operaram durante 25 dias. Após este período e conhecidas as condições reais de operação do sistema de tratamento anaeróbio de lamas da ETAR, os restantes reatores em funcionamento, operaram também por um período de 25 dias. Para o controlo da operação dos reatores anaeróbios no âmbito deste estudo foram analisados os seguintes parâmetros: pH, Alc, SST, SSV, CQO, AOV e biogás. Todas as determinações foram efetuadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 2005).

i. pH e Alcalinidade

Segundo (Metcalf & Eddy, 2003), o pH é uma medida da acidez ou basicidade de uma amostra aquosa e a alcalinidade uma medida da capacidade tampão do efluente/resíduo em

solução aquosa. Estes dois parâmetros em conjunto indicam a tendência de acidificação dos reatores. A leitura de pH foi feita através de um instrumento de medição portátil (Consort-515) com um eletrodo de pH de xerolite associado. Esta leitura foi feita imediatamente após a acolheita da amostra, como referido no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (American Public Health Association (APHA), 2005).

Quanto à alcalinidade também este parâmetro foi determinado através do aparelho portátil (Consort-515) e seguindo o método 2320 B (American Public Health Association (APHA), 2005), consistindo na titulação de uma amostra de 50 mL com uma solução de HCl, um ácido forte com concentração previamente conhecida (1N), até atingir o pH de 4,5. A alcalinidade quantifica a basicidade do meio de uma amostra, na forma de g de CaCO_3/L , e foi calculada como descrita na Equação 8.

$$\text{Alcalinidade} \left[\text{gCaCO}_3/\text{L} \right] = \frac{V_{\text{HCl}}[\text{mL}] \times [\text{HCl}][\text{N}] \times 50}{V_{\text{amostra}}[\text{mL}]} \quad [8]$$

ii. Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis

Para a determinação deste parâmetro, SST e SSV, foram seguidos, como referência, os métodos descritos no manual *Standard Methods* (APHA, 2005), em concreto os protocolos 2540-D e E, respetivamente. Esta análise é iniciada com a calcinação dos cadinhos e dos filtros na mufla a uma temperatura de 550°C durante 60 minutos, seguindo-se o seu arrefecimento num exsiccador. Após o seu arrefecimento os cadinhos e filtros são pesados ($\text{massa}_{\text{cadinho+filtro}}$) ficando assim prontos para o passo seguinte, a filtração das amostras. A obtenção dos SST acontece logo após a filtração, colocando os filtros com os sólidos na estufa durante 24 horas a cerca de 100°C. Decorrido esse tempo, os cadinhos com os filtros são retirados e colocados novamente num exsiccador para arrefecer e depois serem pesados ($\text{massa}_{\text{cadinho+filtro+amostra seca}}$). Por fim, os cadinhos com os filtros são colocados na mufla a 550°C durante 2 horas. Desta forma são obtidos os SSV. Decorrido o tempo e arrefecidos os cadinhos e os filtros são novamente pesados ($\text{massa}_{\text{cadinho+filtro+amostra calcinada}}$). De seguida são expostas as equações 9 e 10, utilizadas para a determinação dos SST e SSV:

$$\text{SST} [\text{mg.L}^{-1}] = \frac{(m_{\text{cadinho+filtro+amostra seca}}(\text{g}) - m_{\text{cadinho+filtro}}(\text{g})) \times 1000}{\text{Volume da amostra (mL)}} \quad [9]$$

$$SSV[mg.L^{-1}] = \frac{(m_{cadinho+filtro+amostra\ calcinada(g)} - m_{cadinho+filtro+amostra\ seca(g)}) \times 1000}{Volume\ da\ amostra\ (mL)} \quad [10]$$

iii. Carência Química de Oxigénio (CQO) Solúvel

Este é um parâmetro que, em condições controladas, permite conhecer qual a quantidade necessária de oxidante químico para reagir com a parte orgânica e inorgânica da amostra, ou seja, que é possível ser oxidada. Essa mesma quantidade é expressa em oxigénio equivalente. Para a determinação da CQO neste trabalho foi utilizado o método de refluxo fechado e posteriormente recorreu-se ao método espectrofotométrico (método 5220-D do American Public Health Association (APHA), 2005). A quantificação de CQO solúvel era realizada em triplicado. Este método apresenta uma gama de medição entre os 100 e 900 mgO₂/L, logo se a amostra apresentar um valor fora desta gama, deve ser sujeita a uma diluição aquando da preparação da mesma. Para a oxidação da matéria orgânica presente nas amostras, foi utilizada a solução de dicromato de potássio (oxidante químico). Foram utilizados 2,5 mL de amostra, cuja digestão decorreu na presença de 3,5 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) com sulfato de prata (Ag₂SO₄) e 1,5mL de dicromato de potássio contendo sal de mercúrio (HgSO₄) (AQUALYTIC, modelo AL38). Esta digestão decorreu num digestor a uma temperatura de 150°C, durante 2h. A presença de ácido sulfúrico permite que o meio se torne ácido, o sulfato de prata promove a oxidação de álcoois e ácidos de cadeia longa e por sua vez, o sal de mercúrio permite que os cloretos não interfiram na análise.

A análise espectrofotométrica da quantidade de dicromato de potássio que não reagiu foi feita após o arrefecimento das amostras até à temperatura ambiente. Para esta análise fui utilizado um espectrofotómetro (marca AQUALYTIC, modelo PCH023212), que permitiu analisar a absorvância das amostras digeridas, a um comprimento de onda de 600 nm, o qual convertia a absorvância das amostras em concentração [mgO₂/L].

iv. Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV)

Os AOVs são usados como parâmetro de controlo, porque o aumento da sua concentração pode implicar inibição ou toxicidade. Neste trabalho o objetivo é verificar a produção de metano, daí ser importante verificar como se processa a etapa da acidogénese, que

antecede a metanogénese, sendo que é desta que depende a segunda. As amostras provenientes do reator eram filtradas e acidificadas com ácido fórmico, acondicionadas em tubos *eppendorf* e refrigeradas a cerca de 4°C, até serem analisadas. Para esta análise recorreu-se a um cromatógrafo de gás-líquido (marca PerkinElmer, modelo Clarus 480), com um detetor de ionização de chama (FID), encontrando-se especificadas as suas condições de funcionamento na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições de funcionamento do cromatógrafo de gás

Tipo de gases	Ar (gás da chama) Hélio (gás de arraste) Hidrogénio (gás da chama)
Volume da amostra injetada	0,5 µL
Tempo da corrida	18,21 min
Temperaturas	Detetor (240°C) Coluna (70°C) Forno ($T_{\text{inicial}} = 70^{\circ}\text{C}$) Injetor (300°C)
Características da coluna	SGE (25mx0,53mm) ID-BPI 5,0 µm
Software de injeção	TotalCHrom Navigator

Aquando da análise da amostra, o arranque é efetuado durante 1 minuto, a 70°C, seguido de um aumento de temperatura de 20°C/min até ser atingido os 100°C, que eram mantidos durante 2 minutos. Posteriormente, a temperatura sobe 10°C/min até serem atingidos os 140°C que são mantidos durante 1 minuto. Por fim, a temperatura aumenta 35°C/min até alcançar os 235°C e permanece a esta temperatura durante 6 minutos. Assim, o tempo total de corrida era de 18,21 minutos. Para obter a curva de calibração do cromatógrafo de gás foram injetados duas vezes os padrões com diversas concentrações, do ácido acético, propiónico, i-butírico, n-butírico, i-valérico, n-valérico e n-capróico. Nesta calibração foram utilizados ácidos puros comerciais (Arroja *et al.*, 2012). Para converter posteriormente, as concentrações de AOV a CQO, para o tratamento de resultados, foi utilizada a estequiometria de oxidação apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 - Estequiometria de oxidação para a conversão de concentração de AOV a CQO (Campanari et al., 2014)

Acético	Propiónico	i-Butírico	n-Butírico	i-Valérico	n-Valérico	n-Capróico
1,067	1,514	1,818	1,818	2,039	2,039	2,207
g_{COD}/g_{Ac}	g_{COD}/g_{Pr}	g_{COD}/g_{i-But}	g_{COD}/g_{n-But}	g_{COD}/g_{i-Va}	g_{COD}/g_{n-Va}	g_{COD}/g_{Ca}

v. Biogás (análise qualitativa e quantitativa)

Durante o processo de digestão anaeróbia é formado o biogás, uma mistura de gases dos quais se destacam, por uma maior representatividade, o CH_4 e o CO_2 . O CH_4 torna-se a fração preferencial desta mistura, uma vez que é o único que apresenta vantagens a nível de valorização, ou seja, é o único que apresenta potencial energético.

Para a determinação da composição do biogás, a cada amostragem, recorreu-se a um cromatógrafo de gás (marca SRI, modelo 8610-C), com um detetor de condutividade térmica. Na Tabela 12 são referidas as condições de funcionamento do cromatógrafo de gás utilizado. A colheita para a amostragem e biogás foi realizada através da perfuração, com uma seringa de volume útil de 2 mL, no septo de borracha existente na tubagem de passagem do biogás do reator para a ampola de água.

Tabela 12 - Condições de funcionamento do cromatógrafo gasoso

Caraterísticas da coluna	Coluna de enchimento com 0,53mm de diâmetro interno; Haysep Q (2,5m×2,1mm)
Software de integração	Peak Simple (2004), versão 3.29
Tipo e caudal do gás	Hélio (gás de arraste), Q=10mL/min
Temperatura	Forno: 60°C, durante 5min
Volume da amostra	2mL
Tempo de corrida	5min

Após injeção no cromatógrafo, o cromatograma obtido apresenta três picos, o primeiro referente ao ar residual, o segundo referente ao CH_4 e o terceiro ao CO_2 . Estes picos equivalem aos valores de ar residual, CH_4 e CO_2 em termos percentuais (v/v). Os tempos de retenção de cada composto são aproximadamente, 0,91, 1,08 e 2,15 minutos, respetivamente. A calibração do aparelho foi executada com padrões gasosos puros de CH_4 e de CO_2) e um padrão misto (uma

mistura de 70% de CH₄ e de 30% de CO₂). Relativamente aos valores fornecidos pelo aparelho estes são correspondentes às áreas de CH₄ e de CO₂, pelo que para determinar as concentrações dos gases presentes no biogás, foi necessário recorrer às retas de calibração de CH₄ e CO₂, expostas nas equações 11 e 12, respetivamente.

$$y_1 = 0,9896 \times (x_1/x) \times 100 \quad [11]$$

$$y_2 = 0,9924 \times (x_2/x) \times 100 \quad [12]$$

Onde,

y_1 - % de CH₄;

y_2 - % de CO₂;

x_1 – Área de CH₄ obtida no cromatógrafo;

x_2 – Área de CO₂ obtida no cromatógrafo;

x – Área total de todos os compostos obtida no cromatógrafo.

3.3 Cálculos

3.3.1 Potencial Metanogénico

O potencial metanogénico (PM) dos reatores *batch* foi determinado pela razão entre o volume total de CH₄ produzido e a quantidade de sólidos voláteis removidos, tal como expresso na equação 13:

$$PM \left[L_{CH_4} / g_{SV} \right] = \frac{V_{CH_4, total} [L]}{SV_{removido} [g]} \quad [13]$$

3.3.2 Grau de Acidificação e Rendimento em AOV

O grau de acidificação (GA) foi o parâmetro utilizado para avaliar o potencial acidogénico, sendo calculado através do quociente do somatório dos AOV individuais produzidos, expresso em equivalentes de CQO no ponto de concentração máxima (AOVt), e de CQO total inicial para cada ensaio, expresso em percentagem (equação 14) (Gameiro *et al.*, 2015).

$$GA[\%] = \frac{\sum AOV_{individuais} (produzidos) [gCQO/L]}{CQO_{t, inicial} [gCQO/L]} \quad [14]$$

O rendimento de AOV ($Y_{AOV/CQO}$), expresso em $g_{CQO} \cdot g^{-1}_{CQO}$, foi calculado como a quantidade de AOV produzidos durante a fermentação acidogénica dividida pela quantidade de substrato consumido, como se mostra na equação 15 (Gameiro *et al.*, 2015).

$$Y_{AOV/CQO} [gCQO \cdot g^{-1}CQO] = \frac{AOV_{t, final} - AOV_{t, inicial}}{(CQO_{s, inicial} - AOV_{t, inicial}) - (CQO_{s, final} - AOV_{t, final})} \quad [15]$$

4 Resultados e Discussão

4.1 Ensaios no laboratório da ETAR

Este subcapítulo está dividido em duas partes: a primeira relativa à análise dos dados obtidos na operação do sistema de tratamento anaeróbio de lamas da ETAR; e a segunda referente aos ensaios realizados no laboratório das instalações da ETAR, em que foi estudada a quantificação do biogás retido nas lamas anaeróbias digeridas provenientes do digestor anaeróbio. Nesta segunda parte do estudo englobou o efeito da agitação na libertação do biogás retido nas lamas digeridas e que atualmente é perdido na ETAR.

4.1.1 Monitorização da ETAR

Neste subponto são comentados os dados de operação reais do sistema de tratamento anaeróbio de lamas da ETAR. Há dois tipos de dados a analisar: os resultados relativos às amostras recolhidas e analisadas durante os ensaios laboratoriais na ETAR, e referentes aos principais pontos de amostragem; e dados de exploração fornecidos pela ETAR sobre o sistema anaeróbio de tratamento de lamas, para um período compreendido entre maio de 2012 e março de 2015 (cerca de três anos).

i. Amostragem Linha de Água e Linha de Lamas

A referência à linha de água da ETAR, apesar de não ser alvo por parte deste estudo como já havia sido referido, é feita com o intuito de melhor compreender o funcionamento da ETAR no período de realização do estágio. Deste modo, foram identificados os principais pontos de amostragem da linha de água de tratamento, bem como os pontos de amostragem da linha de lamas (zona do tratamento em estudo neste estágio). Cada uma destas duas linhas de tratamento apresenta quatro pontos de amostragem, onde foram recolhidas e conservadas amostras para posterior análise no laboratório do DAO, para facilitar a compreensão do funcionamento dos reatores laboratoriais.

Na Tabela 13 são resumidos todos os parâmetros analisados no laboratório do DAO, para cada uma das amostras referentes à linha de água. Seguindo-se a Tabela 14 que resume igualmente todos os parâmetros analisados no laboratório do DAO para as amostras referentes à linha de lamas.

Tabela 13 - Dados referentes às análises realizadas sobre as amostras de linha de água (em laboratório)

Amostra				
	SA1	SA2	SA3	SA4
pH	7,12	7,01	6,78	7,46
T [°C]	21,4	22,3	22,3	21,6
SST _{médio} [g/L]	0,87	0,80	0,43	0,08
SST [%]	0,09	0,08	0,04	0,01
SSV _{médio} [g/L]	0,72	0,62	0,34	0,05
SSV [%]	0,07	0,06	0,03	0,01
CQO _{total médio} [g/L]	4,89	2,91	6,34	2,89
CQO _{solúvel médio} [g/L]	3,15	2,45	4,93	2,56
[AOV] _{total} [gCQO/L]	0,15	0,27	0,05	0,21
GA [%]	4,61	9,38	1,06	8,08

Legenda: SA1 – Afluente bruto; SA2 – Pré-tratamento depois de desarenamento/desengorduramento; SA3 – Após decantação primária; SA4 – Final após decantação secundária

Tabela 14 - Dados referentes às análises realizadas sobre as amostras de linha de lamas (em laboratório)

Amostra				
	SL1	SL2B	SL4	SL5B
pH	6,87	7,01	6,68	7,83
T[°C]	22,4	22,1	21,7	21,9
SST _{médio} [g/L]	28,71	39,20	29,63	23,90
SST [%]	2,87	3,92	2,96	2,39
SSV _{médio} [g/L]	23,52	31,73	24,22	17,93
SSV [%]	2,35	3,17	2,42	1,79
CQO _{total médio} [g/L]	40,95	44,82	38,28	33,97
CQO _{solúvel médio} [g/L]	4,27	4,18	4,01	6,17
[AOV _t][gCQO/L]	0,76	1,10	1,67	0,35
GA [%]	1,86	2,45	4,36	1,03

Legenda: SL1- Lamas primárias; SL2B - Espessadores; SL4 – Lamas mistas; SL5B – Lamas digeridas

Pela análise da Tabela 13 é possível verificar que o pH do afluente após entrar na ETAR e à medida que vai sendo submetido a alguns tratamentos regista uma diminuição. Contudo, no final da decantação secundária (último ponto de amostragem nesta linha de tratamento) o pH volta a subir. Relativamente a sólidos verifica-se que ao longo da linha de tratamento é registada uma percentagem de remoção de SST de 90,8 % e uma remoção de SSV de 93,1 %. Estas percentagens vêm comprovar o objetivo desta linha de tratamento que pretende uma redução significativa de sólidos.

Na Tabela 14 são também resumidos os principais parâmetros analisados sobre as amostras da linha de lamas. Quanto ao pH este vai apresentando algumas oscilações pouco significativas. Quanto aos sólidos, nesta linha de tratamento são registadas percentagens de remoção de SST de 16,8 % e de remoção de SSV de 23,8 %. Estas percentagens serão traduzidas na dimensão global da estabilização das lamas pela digestão anaeróbia. Com estas amostragens relativamente ao CQOt foi registado um decréscimo de valores ao longo da linha de tratamento e uma percentagem de remoção de 17,1 %, que corresponde ao que é transformado em biogás.

Numa análise comparativa entre as duas linhas de tratamento mencionadas verifica-se, uma maior acidificação na linha de lamas relativamente à linha de água, «sendo que o seu ponto de valor máximo de produção ($1,67 \text{ g}_{\text{CQO}}/\text{L}$) ocorre para as lamas mistas, que acompanha também uma descida do pH. Para a linha de água com uma menor acidificação regista-se um valor máximo de AOV de $0,27 \text{ g}_{\text{CQO}}/\text{L}$ na fase de pré-tratamento após o desarenamento/desengorduramento. No que respeita à quantidade de sólidos é registada uma concentração menor na linha de água relativamente à linha de lamas, o que se seria de esperar pois não se pretende a presença de sólidos em grandes quantidades no final do tratamento.

ii. Dados referentes ao funcionamento do sistema anaeróbio de lamas da ETAR

Como já referido os dados relativos à operação do sistema de tratamento anaeróbio de lamas da ETAR correspondem a um período de cerca de três anos. Neste intervalo de tempo será registado o funcionamento dos dois digestores primários anaeróbios em conjunto e posteriormente o decorrer do processo de tratamento com apenas um dos digestores a operar e ainda dos parâmetros analisados. Na Figura 15, as linhas verticais a amarelo representam o período temporal de oito meses correspondente à operação conjunta dos dois digestores. É notória a redução do caudal de biogás produzido e do caudal de alimentação aos digestores que ocorre por volta do dia 12 até ao dia 273, em que um dos digestores é novamente parado. A referida redução é precisamente explicada pela operação simultânea dos dois digestores,

correspondendo a redução registada na figura acima apenas à divisão de valores entre os dois. Na totalidade de tempo representado, cerca de 11 meses, a temperatura média de digestão ronda os 35,4°C e é apresentado um valor de produção médio de caudal de biogás de aproximadamente 1160 m³/h. Ainda pela figura anterior verifica-se que o final dos dados equivale ao dia 370, a partir do qual se dá a transição de lamas entre os dois digestores, ou seja, o digestor 1 deixa de operar passando ao ativo o digestor 2. Esta transição entre digestores levou cerca de dois meses, passando o digestor 2 a funcionar sozinho até ao momento de realização deste relatório de estágio. Pela Figura 16 é marcado com linha vertical amarela o dia 24 em que o digestor 2 passa a trabalhar independentemente e em plenas condições. Esta figura à semelhança da Figura 15 regista também os valores de caudal de biogás produzido em função dos valores de temperatura e de caudal de alimentação ao digestor. Neste caso é visível uma maior oscilação ao nível da temperatura de digestão, sendo registado um valor médio de 37°C que não difere muito da registada no digestor 1. Neste período de cerca de nove meses de digestão o valor médio de caudal de biogás produzido foi de 1530 m³/h. Em qualquer um dos dois digestores o caudal médio de alimentação mantém-se relativamente constante rondando valores médios de 152 e 175 m³/h.

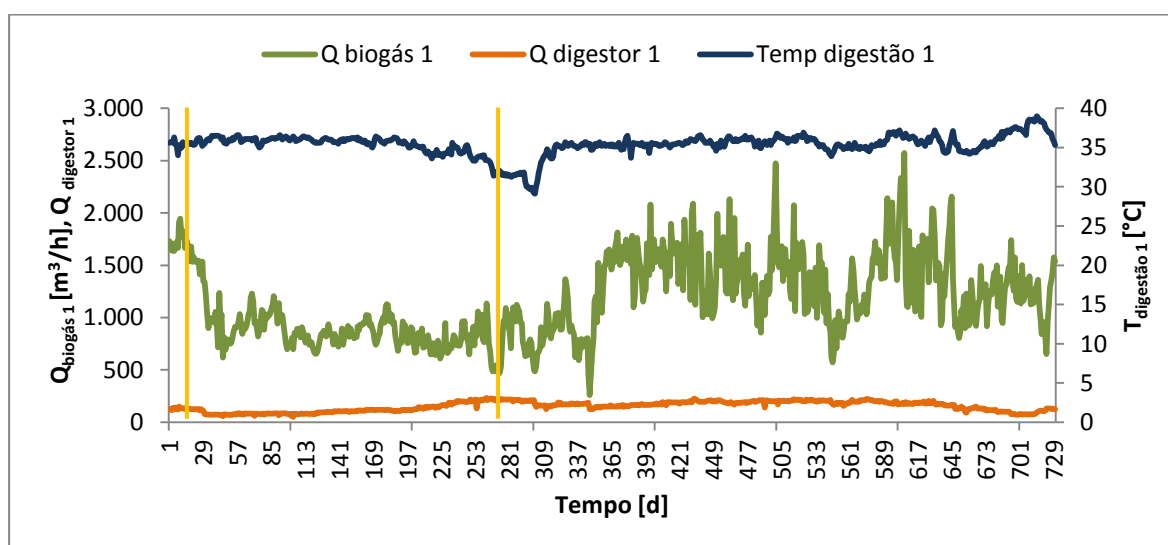


Figura 15 - Dados referentes ao caudal de biogás diário, ao caudal de alimentação ao digestor e à temperatura de digestão no digestor 1

Pela informação da Figura 15 sabe-se que são produzidos em média 1387 m³/h de biogás no digestor 1. Esta média corresponde a 832,2 m³_{CH₄}/h, o que equivale a 6,6576 L_{CH₄}/L_{reator}/dia. Em comparação, nos ensaios *batch* para libertação do biogás contido na biomassa, foi produzido em média 0,141 L_{CH₄}/L_{reator}/dia, o que corresponde a apenas 2 % do CH₄ produzido no digestor. Em

suma, esta percentagem de produção de CH_4 não é significativa de modo a compensar o investimento para a sua recuperação.

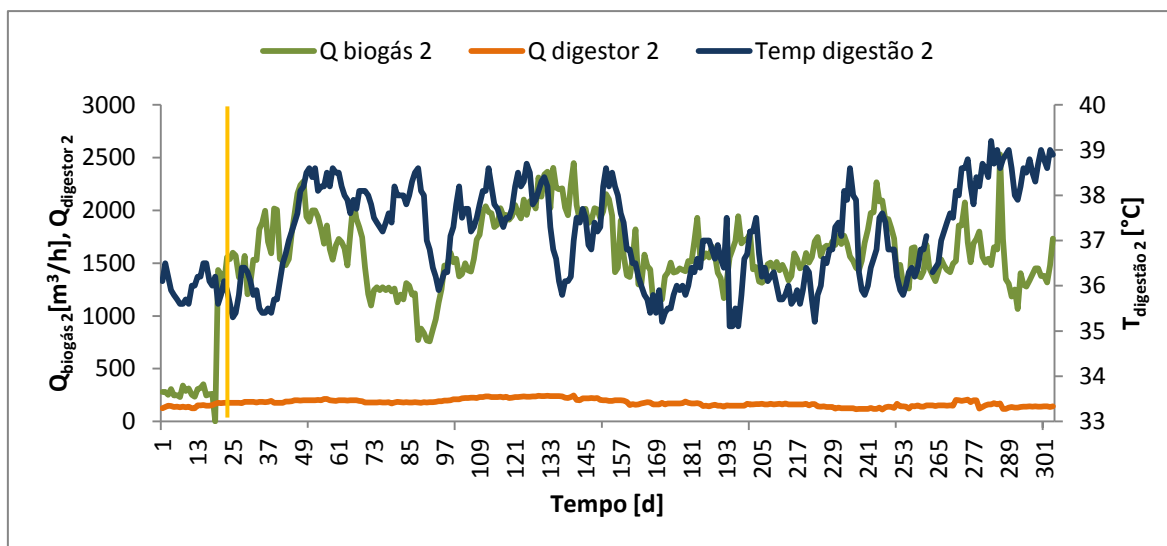


Figura 16 - Dados referentes ao caudal de biogás diário, ao caudal de alimentação ao digestor e à temperatura de digestão no digestor 2

Entre a informação fornecida para tratamento está a informação sobre as diferentes correntes de lamas, as lamas mistas e as lamas anaeróbias. Os resultados apresentados para estas lamas são referentes ao período de operação individual do digestor 2, cerca de nove/dez meses, e incidem sobre os parâmetros monitorizados (pH, percentagens de matéria seca, volátil e fixa, potencial redox, razão AGV/ALC e amónia).

Quanto à caracterização em termos de percentagem de matéria seca (MS) e matéria volátil (MV) temos uma percentagem média de 51,1 % em MS e de 54,8 % em MV (Figura 17 e Figura 18). Estes valores podem ser comparados com o ensaio R3 a 35°C (com lamas mistas e lamas anaeróbias) em reator *batch* à escala laboratorial, cujos valores de caracterização foram de 28,14 % em ST e de 15,52 % em SV.

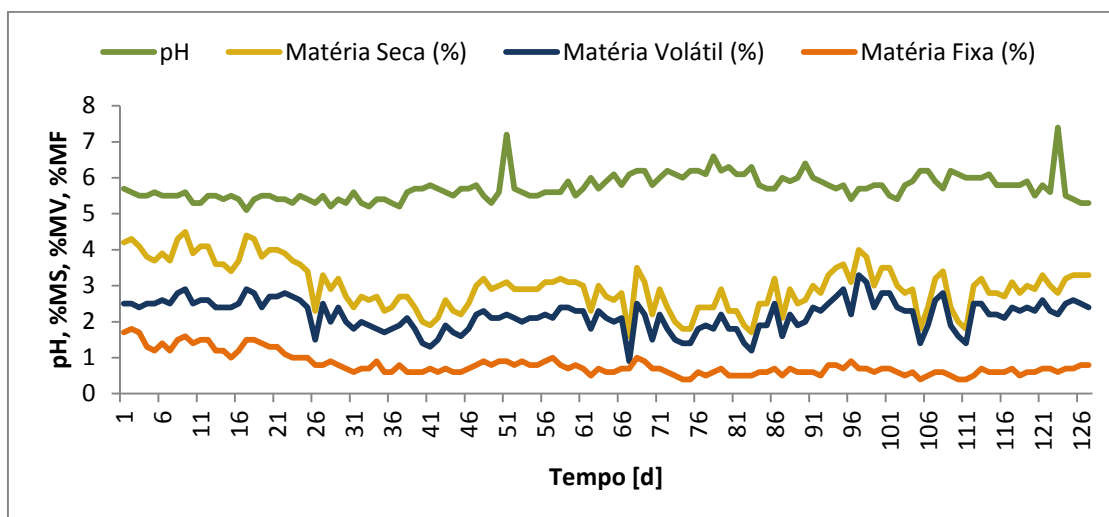


Figura 17 - Valores medidos de pH e sólidos relativamente à alimentação do digestor 2 (lamas mistas)

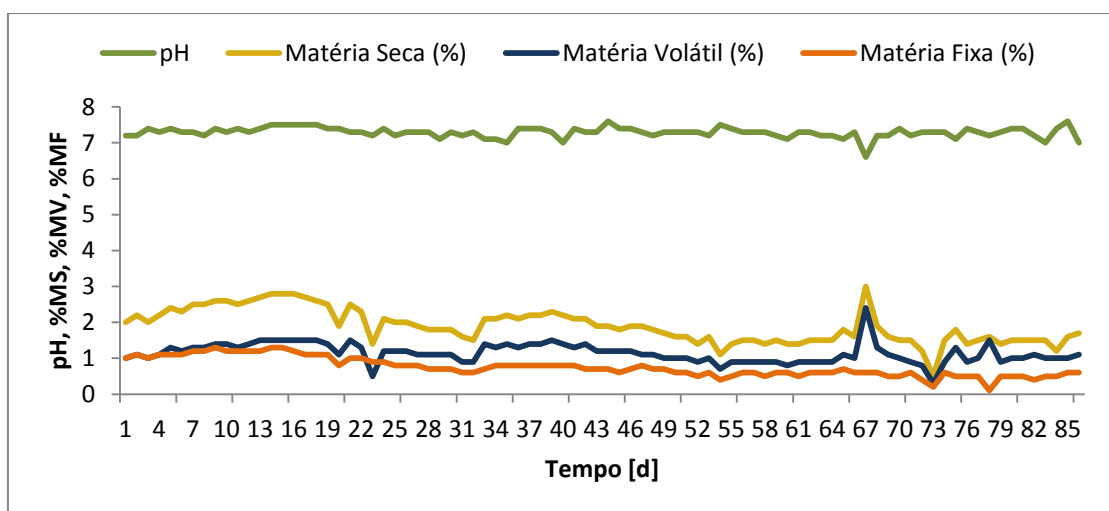


Figura 18 - Valores medidos de pH e sólidos relativamente à digestão no digestor 2 (lamas anaeróbias)

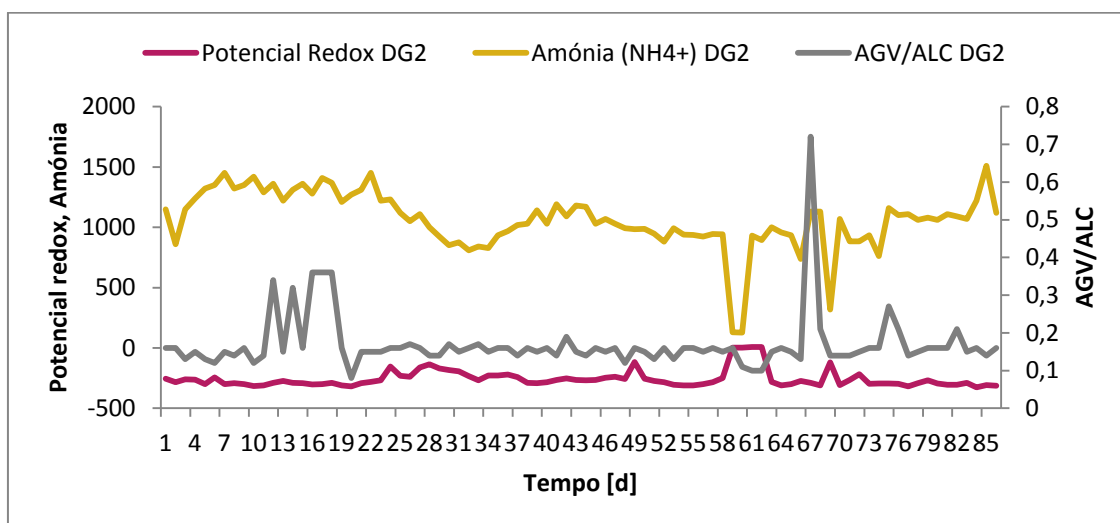


Figura 19 - Valores de potencial redox, amónia e razão entre ácidos orgânicos voláteis e alcalinidade, relativamente ao digestor 2

Na Figura 17 são apresentados os dados referentes às lamas mistas que funcionam como alimentação ao digestor anaeróbio 2. São visíveis pequenas oscilações nos valores apresentados ao longo do tempo. Os valores médios registados são de 5,73 para o pH, de 2,98 % de matéria seca de 2,19 % de matéria volátil e de 0,8 % de matéria fixa.

Pelas Figura 18 e Figura 19 são analisados os valores de pH, sólidos, potencial redox, amónia e razão AGV/ALC referentes às lamas anaeróbias/digeridas. Em relação às lamas mistas é notório um aumento de pH e como seria de esperar uma diminuição na percentagem de sólidos. Este conjunto de valores apresenta-se praticamente constante ao longo de todo o tempo apresentando valores médios de, 7,29 para o pH, 1,89 % de matéria seca, 1,14 % de matéria volátil e 0,75 % de matéria fixa. Quanto à Figura 19 é visível um potencial redox constante ao longo do tempo com um valor médio de -255,6 mV. Relativamente à concentração de amónia são apresentadas pequenas oscilações de valores ao longo do tempo com um valor médio de 1060 mg/L, sendo de notar dois picos mínimos de concentração com valores entre 129 e 300 mg/L, referentes aos dias 59, 60 e 69. O parâmetro da razão entre os AOV e a alcalinidade apresenta um valor médio de 0,17 registando apenas entre o dia 12 e 18 um ligeiro aumento.

A leitura de todos os parâmetros monitorizados e anteriormente referidos é feita de forma distinta, isto é, a leitura de pH e de sólidos (Figura 17 e Figura 18) é feita a partir de uma amostra composta, amostra que é recolhida na sua totalidade ao longo de um dia e armazenada e analisada apenas no dia seguinte. Quanto ao potencial redox, amónia e razão entre AOV e alcalinidade (Figura 19) estes pelo contrário são medidos a partir de uma amostra pontual, ou seja, de uma amostra que é colhida na manhã da realização da análise.

4.1.2 Efeito da agitação na libertação de metano nas lamas digeridas

Neste subcapítulo são analisados os resultados obtidos na experiência laboratorial com lamas digeridas em ensaios realizados por períodos de 24 horas. Todos os ensaios foram iniciados imediatamente a seguir à retirada das lamas diretamente da corrente de saída do digestor anaeróbio e realizados à temperatura ambiente e com aplicação de agitação constante ao reator. Na Figura 20 são apresentados os valores de CH₄ libertado ao longo de todos os ensaios realizados, registando-se um valor médio de $0,141 \pm 0,059 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{L}_{\text{lamas}}/\text{d}$ (representado na figura pela linha laranja). Este valor médio registado equivale a aproximadamente 2 % do CH₄ libertado pelas lamas no digestor primário. A partir desta percentagem e mediante um estudo económico será verificada a viabilidade ou não para o fecho do tanque secundário.

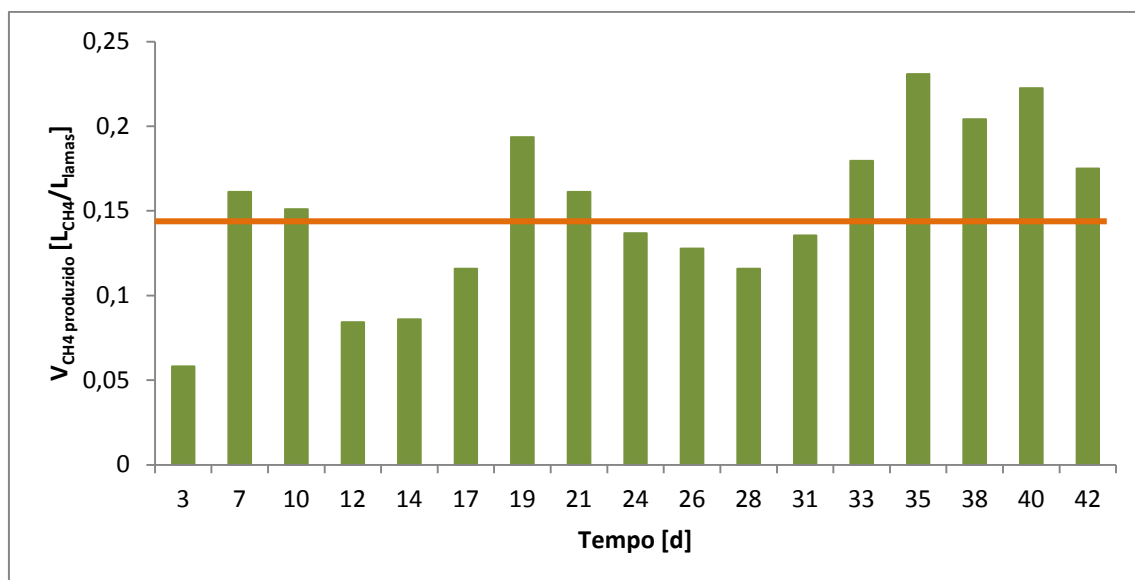


Figura 20 - Liberação de metano normalizada para os diferentes ensaios realizados na ETAR

As Figura 21 e Figura 22 refletem os resultados das análises das amostras iniciais e finais, das lamas frescas utilizadas em cada ensaio. De um modo geral verifica-se que ao longo de todas as amostragens não ocorrem grandes alterações nos parâmetros monitorizados, apresentando-se com valores praticamente constantes desde o início até ao final de cada ensaio.

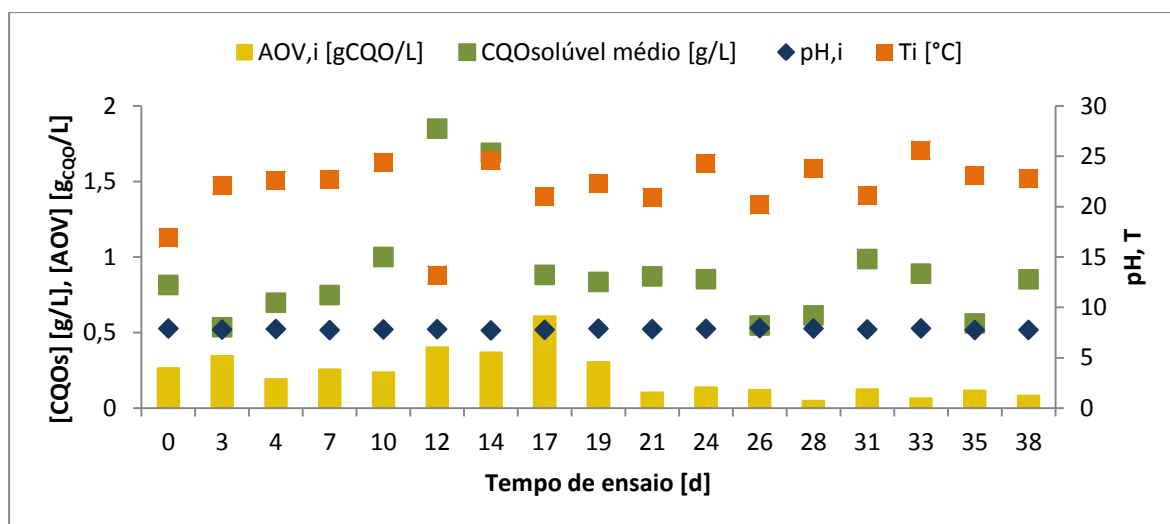


Figura 21 - Evolução das concentrações de CQOs e AOV, relativamente aos valores de pH e T no início de cada ensaio

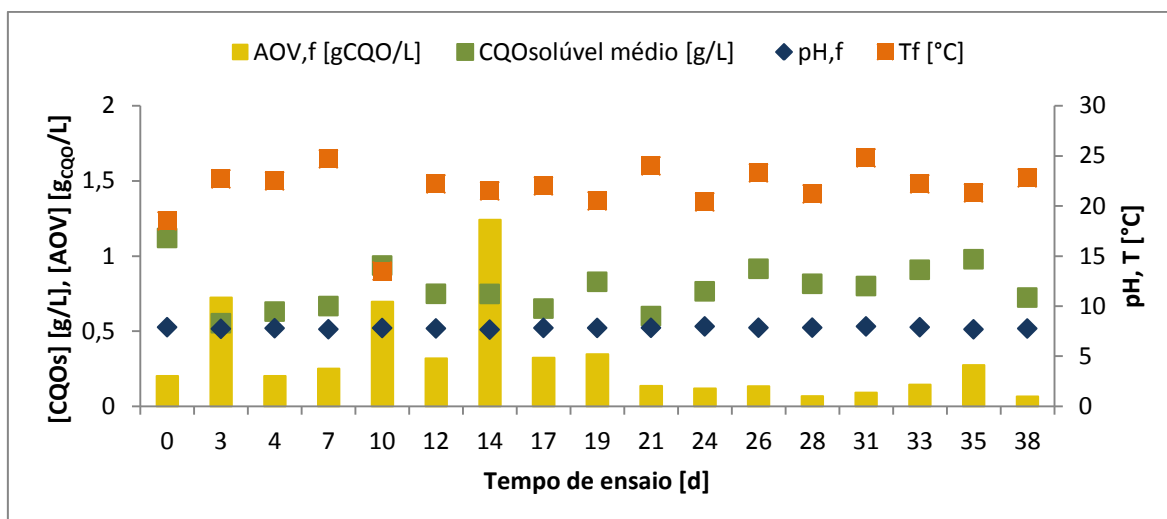


Figura 22 - Evolução das concentrações de CQOs e AOV, relativamente aos valores de pH e T no final de cada ensaio

4.2 Ensaios no laboratório do DAO

Neste subcapítulo serão apresentados os dados referentes aos ensaios laboratoriais realizados em reatores *batch* de 1,5 L para a obtenção do potencial metanogénico das duas correntes de lamas (lamas mistas e lamas anaeróbias) provenientes da ETAR em estudo e sobre a alteração das condições de operação do digestor primário. Numa primeira fase destes ensaios, em que ainda não eram conhecidas as condições de operação da ETAR, foram montados dois reatores (designados R1 e R2) e avaliado o efeito da adição de alcalinidade externa no comportamento dos reatores onde foram adicionados nutrientes, tendo-se e operado numa gama termofílica (50°C).

Numa segunda fase de ensaios, sendo já conhecidas as condições operatórias do sistema de tratamento anaeróbio de lamas da ETAR, foram operados dois novos reatores (designados R5 e R6) e aplicadas alterações na alimentação dos reatores relativamente ao tratamento inicial, mas sem a adição de alcalinidade externa e a adição de nutrientes. Estas alterações na alimentação permitem uma comparação posterior com os resultados do tratamento inicial, relativamente à alcalinidade e aos nutrientes, e ainda uma comparação relativa aos dados da ETAR. Foi ainda aplicada uma condição de melhoria relativamente à temperatura, ou seja, os reatores R5 e R6 foram operados na gama termofílica (50°C). Posteriormente foram operados mais dois reatores designados R3 e R4 que igualaram as condições de R5 e R6, alterando apenas a gama de temperatura de operação (tal como na ETAR) para a gama mesófila (35°C). Para a avaliação do funcionamento, de cada par destes reatores, foi estudada a variação da concentração de CQOs e AOV, do pH e do biogás (análise quantitativa e qualitativa). O resumo das condições estudadas

nestes ensaios *batch* e os seis reatores operados na totalidade dos ensaios são revistos na secção 3.2.3 na Tabela 8.

As condições iniciais de operação referentes aos reatores R1 e R2 apresentam-se na Tabela 15. Pela tabela verifica-se que o parâmetro de distinção entre estes dois reatores é a alcalinidade, nomeadamente, a sua ausência e a sua presença. Este ensaio preliminar teve uma duração de 58 dias, durante a qual foram monitorizados os seguintes parâmetros: pH, concentração de CQO (fração solúvel) e de AOV e biogás. Nos pontos seguintes serão apresentados todos os resultados da monitorização dos dois reatores em operação. Para a determinação de CQOs foi aplicado um fator de diluição (f_d) de 1:10, não tendo sofrido qualquer alteração durante a sua análise ao longo de todo o ensaio.

Tabela 15 - Condições iniciais aplicadas a cada um dos dois reatores (R1 e R2)

Condições iniciais	Reator 1	Reator 2
$V_{\text{final reator}}$ [L]	1,5	
Adição de micro e macronutrientes [mL]	SIM	
Alcalinidade [$\text{g}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$]	10	0
Água destilada [mL]	454,15	604,15
SST [%]	2	
T [°C]	50	
pH inicial	7,54	5,6

4.2.2 Efeito da adição de alcalinidade externa

Neste ponto foram operados dois reatores com as mesmas quantidades de substrato (lamas mistas) e de inóculo (lamas anaeróbias) e analisado o efeito da adição de alcalinidade externa (sem alcalinidade e com $10 \text{ g}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$) à temperatura termofílica de 50°C .

i. CQO solúvel e AOV total

Nas Figura 23 e Figura 24 são apresentados os resultados de CQOs e AOV total obtidos durante os ensaios de R1 (com alcalinidade) e R2 (sem alcalinidade), respetivamente. Pela análise das figuras é visível que a concentração de CQOs e AOV variam de forma semelhante entre si, ou seja, as oscilações de CQOs equivalem às mesmas oscilações de AOV. Desta forma prevê-se que

alterações em determinados parâmetros atuarão da mesma forma em cada um destes dois fatores. De notar que entre R1 e R2 existe ainda outra diferença relativamente às oscilações dos dois parâmetros, ou seja, em R2 os valores mantêm-se aproximadamente constantes até ao 14º dia e a partir deste verifica-se uma diminuição dos valores. Em R1 apenas se verifica um pico de valores no dia 2, mantendo-se até ao final do tempo em modo constante. Ainda pela análise das figuras, é visível que R2 apresenta maior concentração em CQOs e automaticamente em AOV comparativamente a R1. Os valores médios registados para CQOs em R2 e R1 foram de 9,88 g/L e 7,29 g/L, respetivamente. Quanto aos valores médios de AOV total foram de 9,19 g_{CQO}/L para R2 e de 6,56 g_{CQO}/L para R1. Sendo a principal diferença entre estes reatores a adição e “não adição” de alcalinidade externa, pode concluir-se que a adição desta implica uma baixa acidificação, em termos absolutos. Em termos relativos, pelo cálculo do grau de acidificação (GA), obteve-se um valor máximo de 55,4 % no dia 8 para R2 e de 32,6 % no dia 12 para R1, verificando-se assim uma grande acidificação (acidogénese) em ambos os reatores. Quanto ao rendimento em AOV ($Y_{AOV/CQO}$) os valores máximos registados foram de 1,11 gCQO.g⁻¹CQO no dia 2 para R1 e de 3,92 gCQO.g⁻¹CQO no dia 20 para R2.

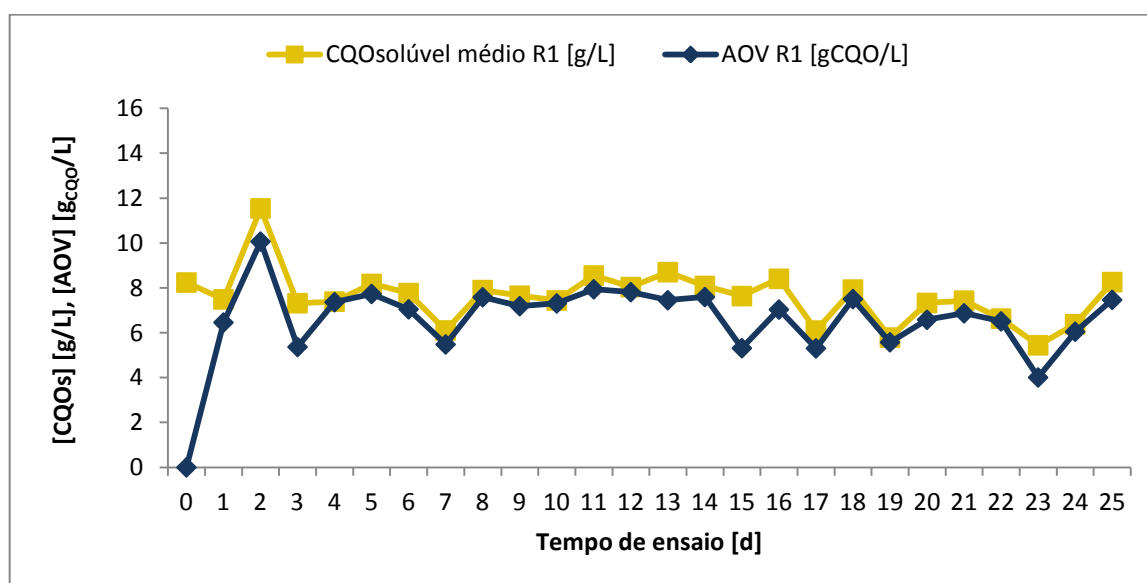


Figura 23 - Evolução das concentrações de CQOs e AOV em R1 (com alcalinidade)

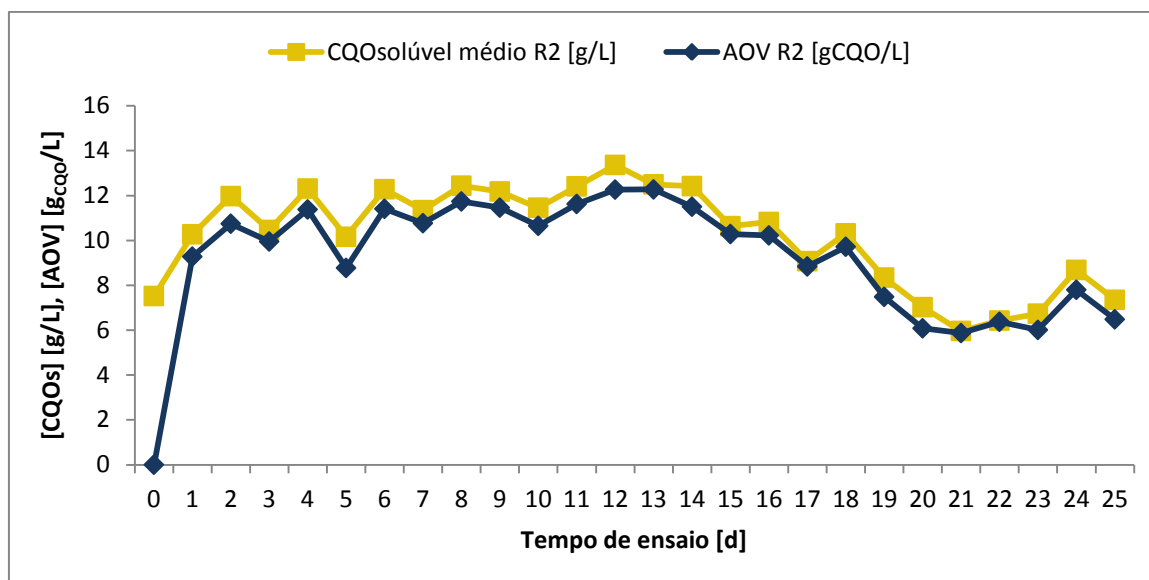


Figura 24 - Evolução das concentrações de CQOs e AOV em R2 (sem alcalinidade)

ii. Perfil de AOV

Neste ponto do subcapítulo será analisada em pormenor a etapa de acidificação dos reatores através da leitura individual de cada ácido (ácido acético, propiónico, i-butírico, n-butírico, i-valérico, n-valérico e n-capróico) produzido e valores mais significativos. Numa visão inicial sobre as Figura 25 e Figura 26 é notória uma maior acidificação em R2 relativamente a R1 e ainda uma produção total com menos oscilações ao longo do tempo em R1. Numa análise mais pormenorizada a R1, verifica-se que a partir do dia 12 há um decréscimo na produção de AOV, sendo neste mesmo dia que se regista o ponto máximo de produção de 6,61 g_{CQO}/L. Ao longo de todo o ensaio R2 regista maior produção de ácidos de cadeia curta (ácido acético e propiónico). A presença do ácido n-butírico é registada apenas nos seis primeiros dias de amostragens, apresentando-se de forma vestigial até ao final do ensaio. Este mesmo decréscimo na produção também se verificou nos ácidos de cadeia longa como o n-valérico e n-capróico. Quanto ao ácido acético, a sua produção é realizada ao longo do tempo assinalando-se um aumento a partir do dia 4 e uma diminuição acentuada a partir do dia 18 até ao final do ensaio. De notar ainda que a produção de ácido propiónico se mantém constante ao longo de todo o ensaio, rondando um valor aproximado de 4,27 g_{CQO}/L e sendo o seu valor máximo registado no dia 23 com 5,35 g_{CQO}/L, o que corresponde a 68,59 % da mistura de AOV.

Relativamente à análise do desempenho de R1 na produção individual de ácidos, verifica-se não só uma produção total constante ao longo do tempo como também uma produção

individual de AOV constante. Quanto aos ácidos de cadeia curta como o ácido acético e o propiónico verifica-se que apesar de não terem uma produção tão elevada quanto em R2, estes dois ácidos registam valores constantes ao longo de todo o ensaio. Os valores máximos de produção para o ácido acético e o propiónico foram registados no mesmo dia, o primeiro dia de amostragens, com os valores de 2,38 g_{CQO}/L e 3,98 g_{CQO}/L, respetivamente. O primeiro dia corresponde também ao pico máximo de produção deste ensaio com um valor de 10,06 g_{CQO}/L. Os ácidos de cadeia mais longa são produzidos em quantidades inferiores comparativamente aos ácidos acético e propiónico, sendo a sua proporção constante ao longo do tempo.

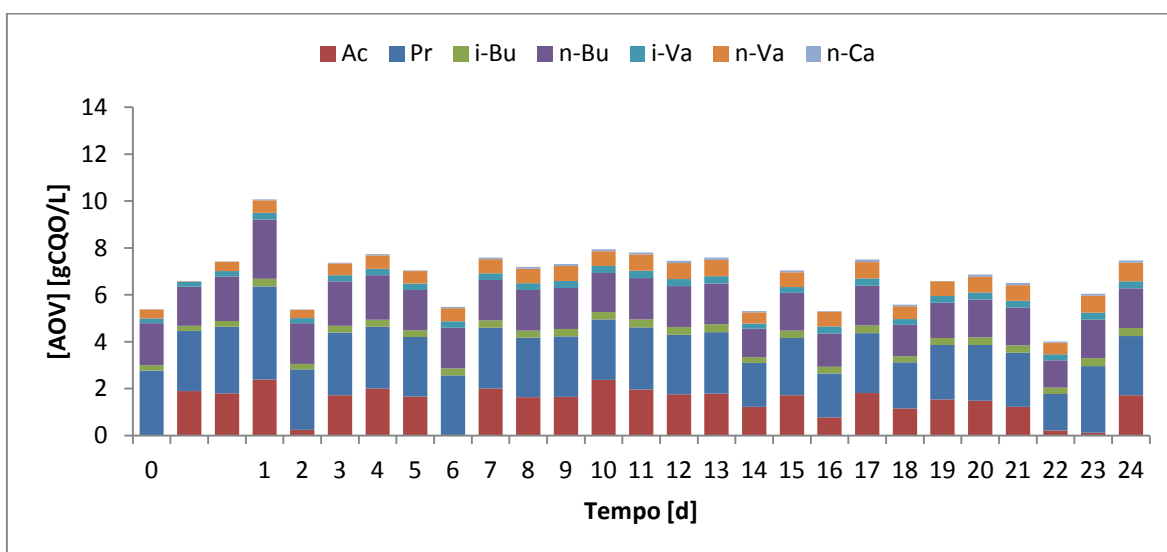


Figura 25- Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R1 (com alcalinidade)

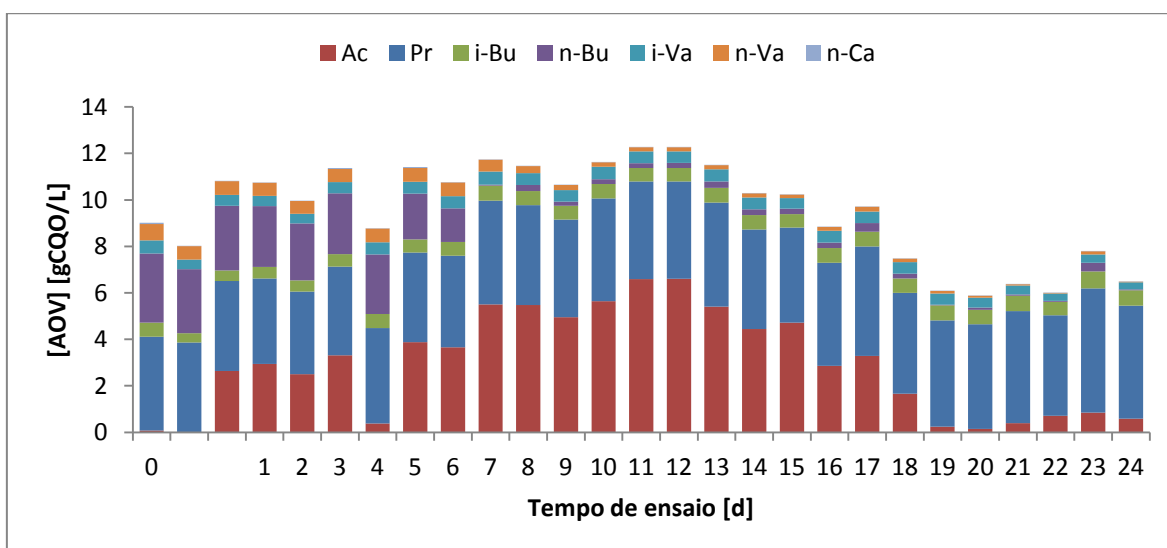


Figura 26 - Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R2 (sem alcalinidade)

iii. Análise qualitativa e quantitativa do biogás

Para a quantificação e caracterização do biogás, foi medido o seu volume por deslocamento de água e injetadas amostras no GC, obtendo-se cromatogramas com a sua composição (CH_4 , CO_2 e ar residual). A frequência destas leituras variou entre os dois e três dias por semana, como já referido, na seção 3.1.4 ponto iv.

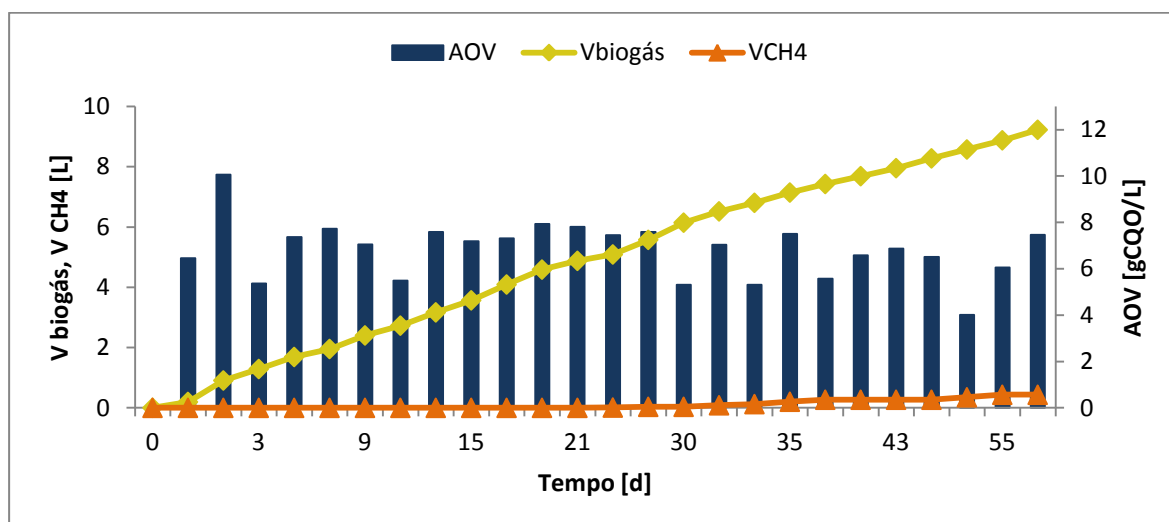


Figura 27 - Concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH_4 acumulados contidos em R1 (com alcalinidade)

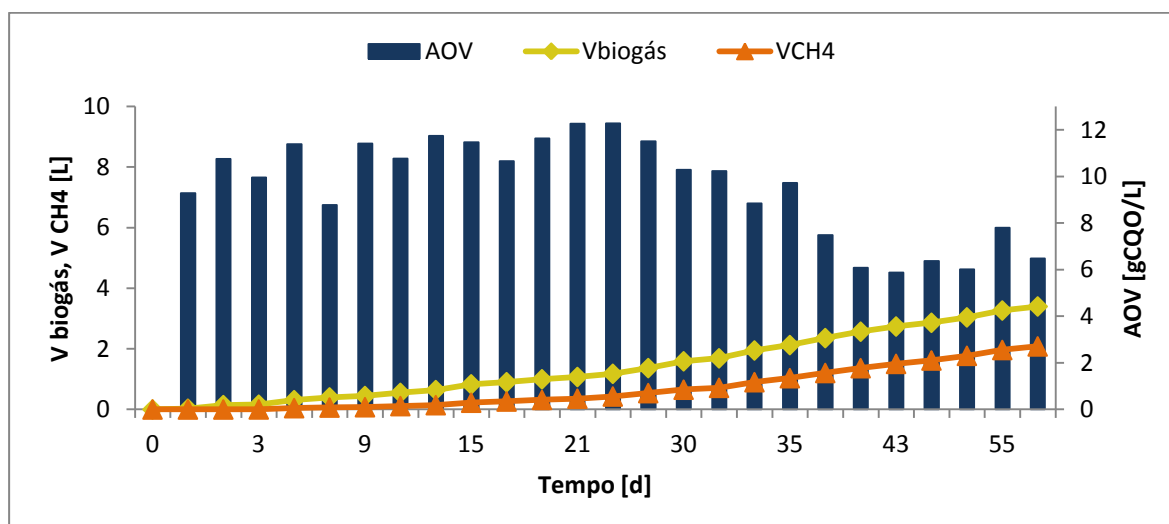


Figura 28 – Concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH_4 acumulados contidos em R2 (sem alcalinidade)

As Figura 27 e Figura 28 apresentam uma comparação entre o volume de biogás produzido, o volume de CH_4 correspondente e a produção total de AOV para os ensaios de R1 e R2. Como anteriormente referido, R2 apresenta maior produção de AOV relativamente a R1,

sendo que esta produção decorre até ao dia 18 com poucas oscilações, verificando-se a partir deste dia um decréscimo na produção que se mantém até ao final do ensaio. A par deste decréscimo da concentração de AOV, constata-se um aumento no volume de biogás produzido bem como um aumento do volume de CH₄ presente no referido biogás, passando de uma fase inicial de acidificação para uma fase metanogénica. Quanto à produção de biogás esta apresenta-se quase constante até ao dia 15, em que se começa a observar uma diminuição da produção de AOV. Em relação a R1 este reator apresentou um maior volume de biogás produzido com uma linha de crescimento muito mais acentuada que a registada em R2, sendo registado um valor acumulado total de biogás de 9,23 L em R1 e de 3,4 L em R2. No entanto, R1 apresentou um arranque tardio (dia 14) relativamente a R2 (dia 4), sendo também o volume de CH₄ registado inferior, 0,434 L e 2,083 L, respetivamente. O potencial metanogénico obtido nos reatores R1 e R2 demonstra a produtividade absoluta em termos de CH₄. Para o reator R1 foi obtido um potencial metanogénico de 0,106 L_{CH4}/g_{SV removidos} e para o reator R2 obteve-se 0,952 L_{CH4}/g_{SV removidos}. Apesar do elevado volume de biogás obtido em R1, o volume de CH₄ não foi elevado, o que também influenciou o potencial metanogénico. Em R2, o volume de CH₄ acumulado foi cinco vezes superior ao de R1, e considerando a remoção de matéria volátil, o potencial metanogénico obtido em R2 foi cerca de nove vezes superior ao obtido em R1.

iv. Resumo do efeito da adição de alcalinidade

Numa comparação entre os reatores R1 e R2, é possível constatar que a adição de alcalinidade externa na alimentação não se mostra favorável à acidificação ao contrário do reportado em estudos anteriores para diversos substratos (Gameiro et al., 2015; Silva et al., 2013), por outro lado mostra uma maior produção de biogás. No entanto, a não adição de alcalinidade mostrou-se mais vantajosa originando um arranque mais rápido, uma maior produção de biogás e um maior potencial metanogénico.

4.2.3 Efeito do tipo de substrato à temperatura termofílica

Neste subcapítulo será analisado o efeito da gama de temperatura termofílica (50°C) no processo de DA, através do comportamento dos diversos parâmetros estudados. As condições de montagem experimental são mantidas variando apenas a alimentação dos reatores, sem adição de alcalinidade externa e sem adição de nutrientes, por forma a replicar as condições

operacionais da ETAR em estudo, apesar dos resultados mais promissores quando se adiciona alcalinidade. Para este novo ensaio na gama termofílica foram operados dois reatores designados por R5 e R6. O reator R5 incluía os dois tipos de lamas em estudo, lamas mistas (substrato) e lamas anaeróbias (inóculo), ao contrário do reator R6 que incluiu apenas lamas anaeróbias. Quanto à caracterização em sólidos realizada no início e final dos ensaios verificou-se uma percentagem de remoção de ST de cerca de 20 % para R5 e de cerca de 18 % para R6 (Tabela 16).

Tabela 16 - Caracterização em termos de sólidos das amostras inicial e final da alimentação de R5 e R6 utilizadas nos respetivos ensaios

		Reator	
		R5 (lamas mistas+inóculo)	R6 (lamas anaeróbias digeridas)
Início	SST _{médio} [g/L]	11,07	9,72
	SST [%]	1,11	0,97
	SSV _{médio} [g/L]	9,19	6,87
	SSV [%]	0,92	0,69
Final	SST _{médio} [g/L]	8,84	7,93
	SST [%]	0,88	0,79
	SSV _{médio} [g/L]	6,64	5,48
	SSV [%]	0,66	0,55

i. pH, CQO solúvel e AOV total

Na Figura 29 está representada a evolução temporal de AOV, CQOs e pH para o R5. Ao longo do ensaio verifica-se um aumento gradual do pH de 5,74 para 8,69 no final do ensaio. Este aumento de pH é acompanhado por um decréscimo nas concentrações da fração solúvel de CQO e de AOV (mais acentuado nas concentrações de AOV), daí que as concentrações mais elevadas de CQOs e AOV sejam observadas nos primeiros dias em que o pH é mais baixo. A partir do 11º dia de ensaio verifica-se uma tendência de diminuição na concentração de CQO, conjuntamente com a diminuição da concentração de AOV e respetiva subida do pH. O aumento do pH desfavorece a ocorrência da fase acidogénica, e favorecendo a fase metanogénica. Na Figura 30, relativamente ao comportamento do pH, AOV e CQOs do reator R6, é possível verificar que o pH sofre ligeiras oscilações apresentando um valor médio ao longo do ensaio de 8,26. À semelhança

de R5 também em R6 se comprova que a descida do pH é acompanhada por um aumento nas concentrações de CQOs e AOV e vice-versa. Em comparação com R5, o ensaio realizado em R6 apresentou menor produção de AOV, tendo em conta que só possuía lamas anaeróbias. Quanto ao GA destes reatores regista-se uma percentagem máxima de 34,14 % para R5 no dia 2 e de 17,84 % em R6 no dia 11, verificando-se assim uma baixa acidificação em R6. No entanto, o rendimento em AOV ($Y_{AOV/CQO}$) máximo dos dois reatores é muito semelhante, R5 regista no primeiro dia um valor de $3,64 \text{ gCQO.g}^{-1}\text{CQO}$ e R6 um valor de $3,33 \text{ gCQO.g}^{-1}\text{CQO}$ no 8º dia.

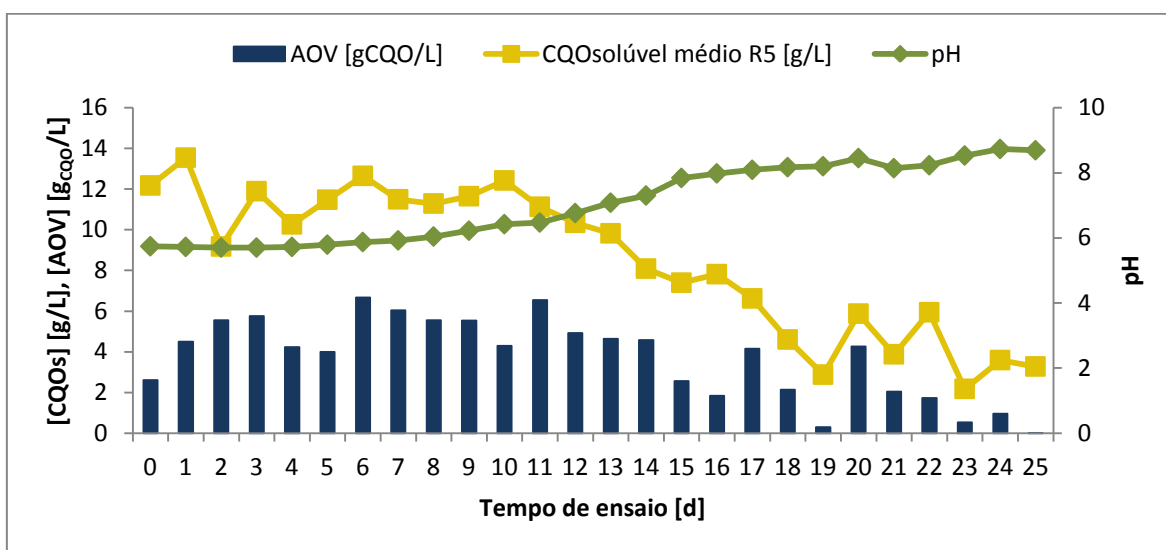


Figura 29 - Evolução das concentrações de CQOs, AOV e pH em R5 (lamas mistas+inóculo)

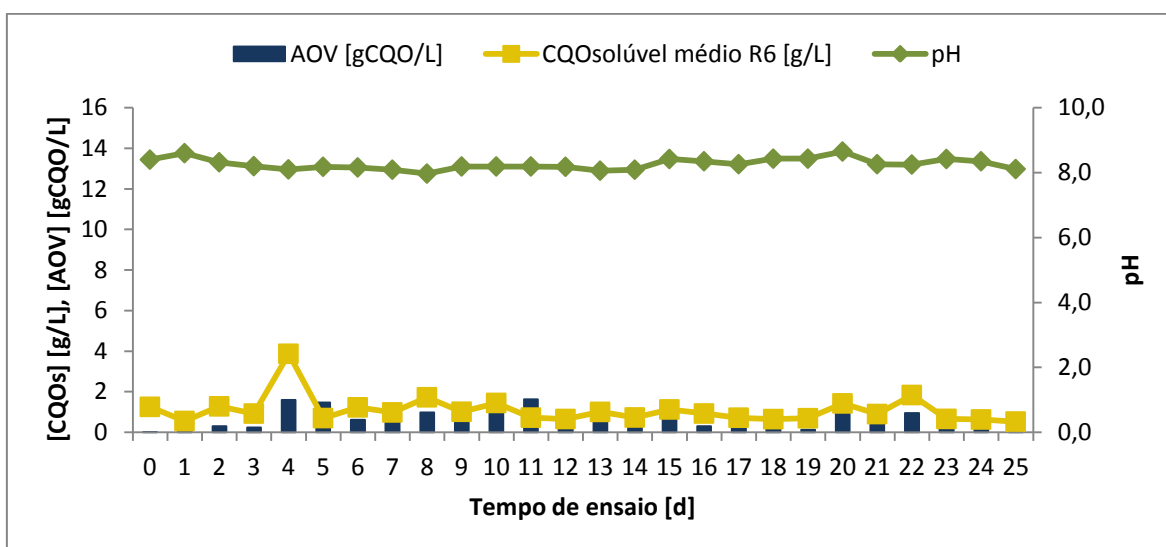


Figura 30 - Evolução das concentrações de CQOs, AOV e pH em R6 (lamas anaeróbias digeridas)

ii. Perfil de AOV

As Figura 31 e Figura 32, referentes à acidificação em R5 e R6 mostram uma produção total de AOV muito mais acentuada em R5 relativamente a R6. Em relação a R5 (Figura 31) a sua acidificação apresenta algumas oscilações até ao 11º dia passando a um decréscimo a partir do dia 14 até ao final da experiência, sendo o valor máximo de produção registado de 6,68 g_{CQO}/L no dia 6. Até ao 11º dia assiste-se também a uma produção constante de ácido propiónico e n-butírico com os valores máximos de 2,96 g_{CQO}/L (dia 2) e de 1,66 g_{CQO}/L (dia 11), respetivamente. A partir deste dia a produção destes ácidos decresce tornando-se quase vestigial nos últimos dias de ensaio, o que favoreceu a fase metanogénica. Quanto ao ácido acético a sua produção começa a registar-se a partir do 2º dia, mas sempre com valores baixos numa média de 0,80 g_{CQO}/L. O valor máximo registado foi de 2,75 g_{CQO}/L no dia 20. Os ácidos de cadeia longa (n-valérico e n-capríco) apresentam ao longo do tempo valores baixos tornando-se vestigiais a partir do dia 17 até ao final do ensaio, o que favoreceu a fase metanogénica durante todo o estudo.

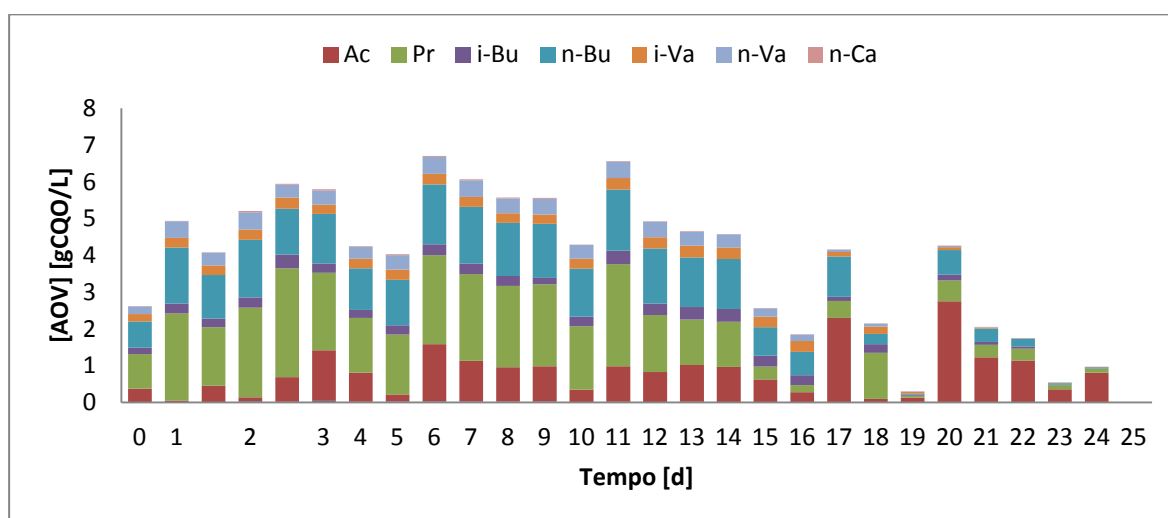


Figura 31 - Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R5 (lamas mistas+inóculo)

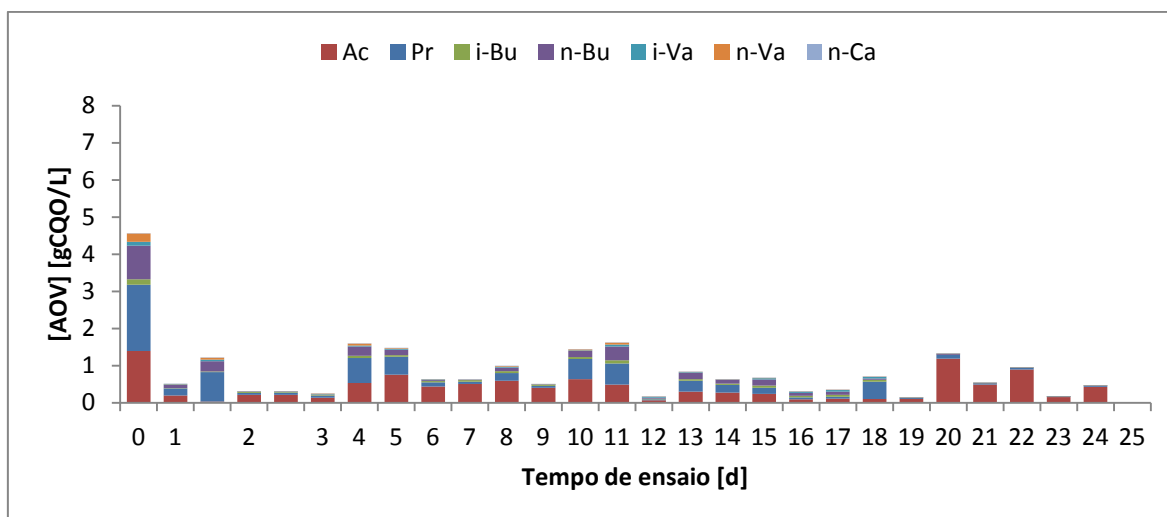


Figura 32 - Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R6 (lamas anaeróbias digeridas)

Pela Figura 32 é notória uma produção total aproximadamente constante ao longo de todo o ensaio e a inexistência da produção de alguns ácidos como o i-butírico e de ácidos de cadeia longa (i-valérico, n-valérico e n-capríco). Os ácidos mais produzidos e que se mantêm constantes ao longo do tempo são o acético e o propiônico, sendo os seus valores máximos registados no primeiro dia com 1,40 g_{CQO}/L e 1,78 g_{CQO}/L, respetivamente. A partir do dia 20 a produção de ácido propiônico torna-se vestigial. A produção total máxima registada em R6 foi de 1,62 g_{CQO}/L no dia 11, o que favorece a fase metanogénica.

iii. Análise qualitativa e quantitativa do biogás

Nas Figura 33 e Figura 34 estão comparados os valores obtidos nos reatores R5 e R6 para concentração de AOV, volume de biogás produzido e respetiva percentagem de CH₄. Ao comparar as figuras verifica-se que o volume de biogás acumulado é superior em R6 com um valor de volume acumulado de 5,77 L contra os 3,59 L de biogás acumulado em R5. O reator R6 apresenta também uma composição do biogás produzido muito variável. No reator R5 pode-se concluir que nos primeiros dias não existiu CH₄ no biogás produzido pelo que não terá ocorrido a fase de metanogénese. Contrariamente ao que se verifica em R5, em R6 regista-se maior volume de biogás produzido e presença de CH₄ na sua composição desde o início.

No reator R6 a elevada percentagem de CH₄ e volume de biogás está diretamente relacionada com a baixa concentração de AOV presentes no meio líquido, assim como com os valores de pH (aproximadamente 8), indicando que este reator funcionou como metanogénico durante todo o período. Estes valores refletem assim a capacidade das lamas anaeróbias digeridas

poderem ser biodegradadas e produzir biogás uma vez que neste ensaio não foram adicionadas lamas mistas.

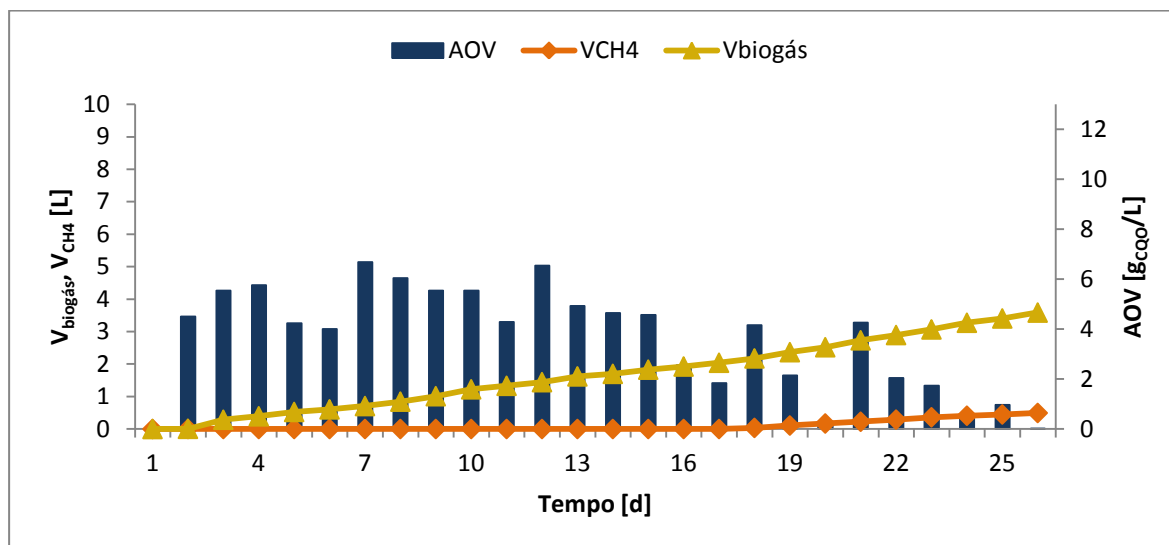


Figura 33 - Relação entre concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH₄ acumulados referente ao biogás produzido em R5 (lamas mistas+inóculo)

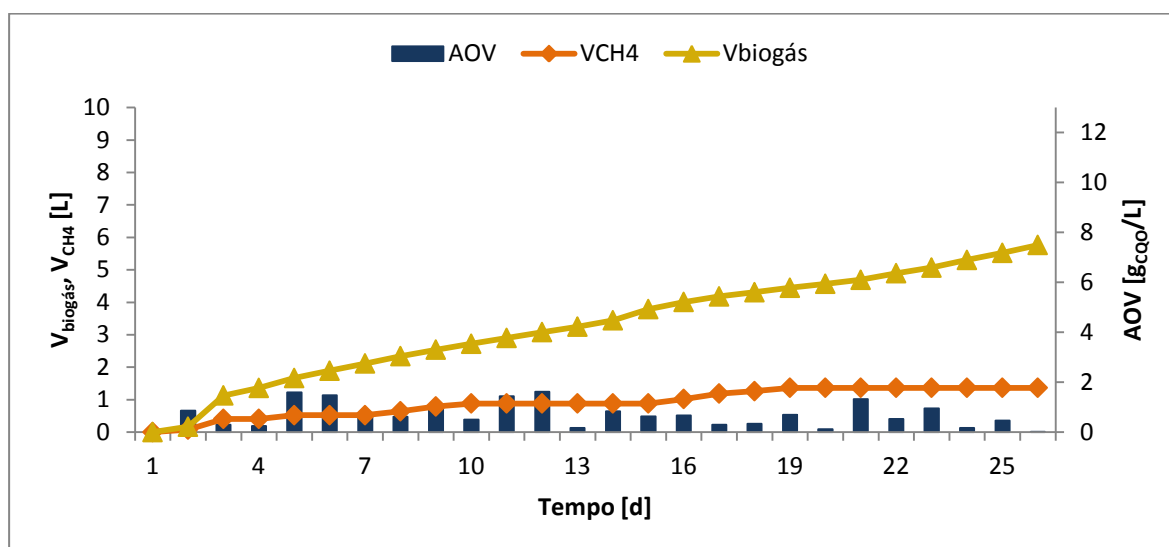


Figura 34 - Relação entre concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH₄ acumulados referente ao biogás produzido em R6 (lamas anaeróbias digeridas)

Pela análise realizada é possível concluir que na presença de lamas mistas é beneficiada apenas a fase acidogénica durante a primeira parte da operação, verificando-se apenas a ocorrência da metanogénese na parte final da operação. Por outro lado a operação do reator R6 apenas com lamas anaeróbias digeridas mostrou ser mais benéfica, com um arranque mais rápido, uma maior produção de biogás (5,77 L), cerca de duas vezes superior à de R5 (3,59 L) e um

maior volume de CH_4 (1,367 L) relativamente a R5 (0,173 L). Quanto ao potencial metanogénico, foi obtido um valor de $0,192 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{SV removido}}$ para R5 e de $0,983 \text{ L}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{SV removido}}$ para R6, verificando-se um potencial metanogénico nove vezes superior em R6 relativamente a R5.

4.2.4 Efeito do tipo de substrato à temperatura mesofílica

Neste subcapítulo faz-se referência a dois novos ensaios com reatores descontínuos. Estes novos reatores foram designados por R3 e R4, e são “réplicas” de R5 e R6, respetivamente. A única diferença entre os anteriores é a alteração da temperatura de operação (35°C). Do mesmo modo se repetem os parâmetros analisados durante o desempenho de ambos. Na Tabela 17 é apresentada a caracterização em sólidos, inicial e final, de cada um dos reatores. Pelo cálculo da remoção de ST realizado para estes reatores regista-se uma percentagem de remoção de cerca de 28 % para R3 e de cerca de 77 % para R4.

Tabela 17 - Caracterização em termos de sólidos das amostras inicial e final da alimentação de R3 e R4 utilizadas nos respetivos ensaios

		Reator	
		R3 (lamas mistas+inóculo)	R4 (lamas anaeróbias digeridas)
Início	SST _{médio} [g/L]	39,77	57,2
	SST [%]	3,98	5,72
	SSV _{médio} [g/L]	26,94	46,74
	SSV [%]	2,69	4,67
Final	SST _{médio} [g/L]	28,58	12,99
	SST [%]	2,86	1,3
	SSV _{médio} [g/L]	22,76	38,18
	SSV [%]	2,28	0,86

i. pH, CQO solúvel e AOV total

As Figura 35 e Figura 36 descrevem a relação entre as concentrações de CQOs e AOV e pH ao longo dos ensaios de R3 e R4. Numa análise comparativa verifica-se que R3 apresenta uma

maior concentração em CQOs bem como uma maior produção de AOV. Estas concentrações em R3 registaram os seus máximos no dia 3 com um valor de 17,47 g/L de CQOs e no dia 14 com um valor de 8,49 g_{CQO}/L de AOV. Em R4 os máximos foram registados no dia 11 para o CQOs com um valor de 2,45 g/L e no dia 4 para os AOV com 3,29 g_{CQO}/L, mantendo-se muito baixos e constantes ao longo do ensaio. Em relação ao pH, verifica-se que R3 sofre um aumento gradual ao longo do tempo passando de um valor inicial de 5,65 para um pH final de 7,25. Quanto a R4 não apresenta grande alteração de pH ao longo do ensaio registando um valor inicial de 8,28 e um valor final de 7,61. Pelo cálculo do GA, regista-se um valor máximo de 22,91 % no dia 6 para R3 e de 18,54% no dia 4 para R4. Destas percentagens conclui-se que para ambos os reatores ocorreu uma baixa conversão da matéria orgânica, ou seja, uma baixa hidrólise e consequente acidificação. Quanto ao rendimento em AOV é registado no dia 1 um valor máximo de 2,78 gCQO/g⁻¹CQO para R3 e de 0,98 gCQO/g⁻¹CQO no dia 19.

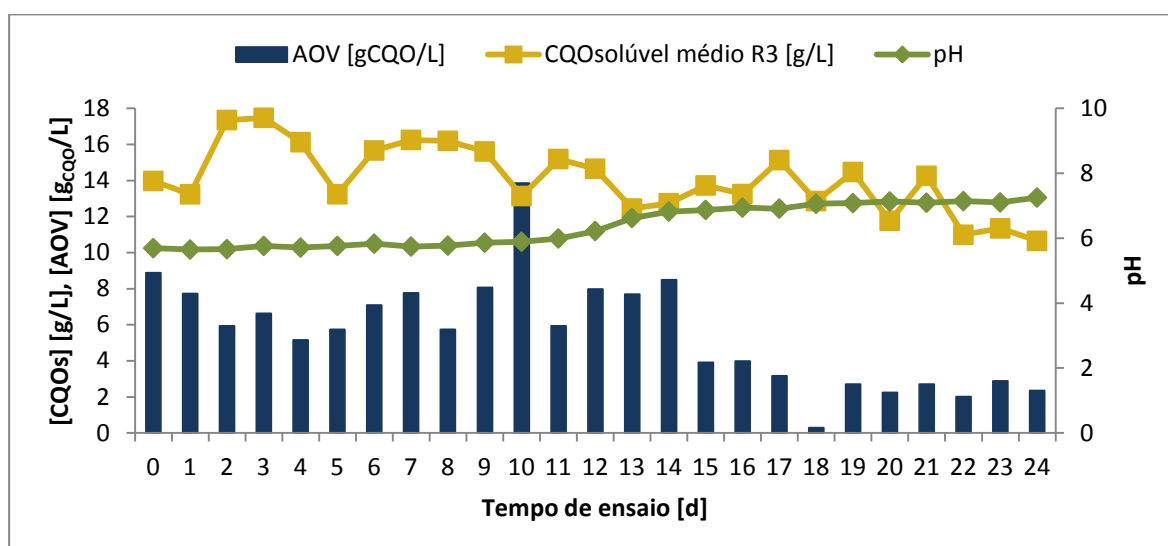


Figura 35 - Evolução das concentrações de CQOs, AOV e pH em R3 (lamas mistas+inóculo)

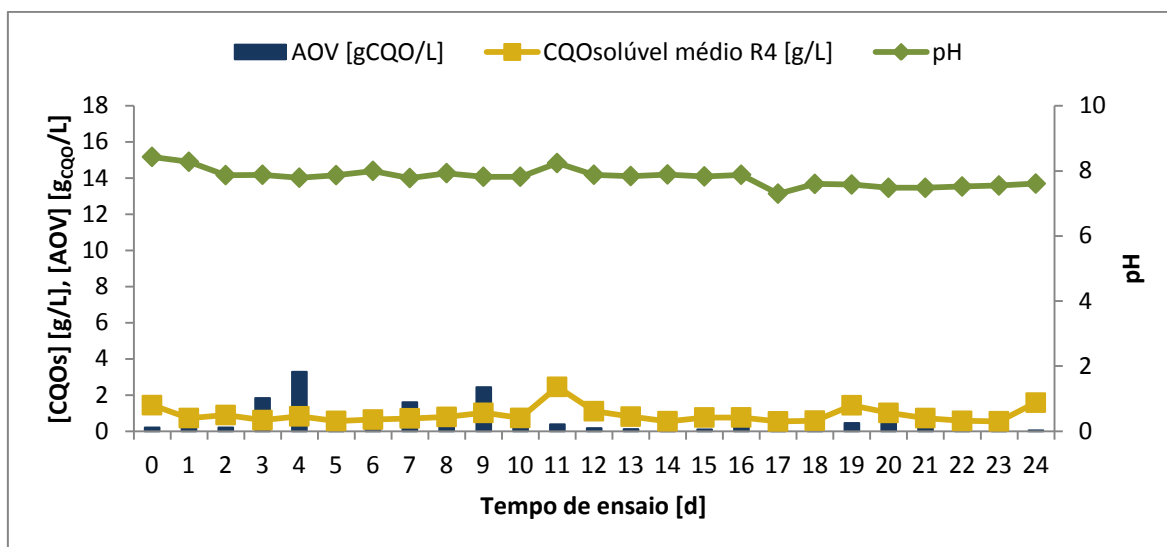


Figura 36 - Evolução das concentrações de CQOs, AOV e pH em R4 (lamas anaeróbias digeridas)

ii. Perfil de AOV

Os perfis de AOV de R3 e R4 são apresentados nas Figura 37 e Figura 38, respetivamente, verificando-se que a produção total é muito superior em R3 relativamente a R4. Em R3 são registadas pequenas oscilações na produção de AOV até ao dia 14, sendo no dia 10 que se regista o valor máximo de 13,85 g_{CQO}/L. A partir do dia 14 assiste-se a um decréscimo mais acentuado na produção com um valor mínimo registado de 0,29 g_{CQO}/L no dia 18 o que favoreceu a fase metanogénica. Até ao dia 14 também se verifica uma produção constante de ácidos de cadeia curta como o propiónico, i-butírico e n-butírico. O reator R4 apresenta um cenário completamente oposto ao anterior, ou seja, a produção de AOV é muito baixa quase vestigial na maioria do tempo de ensaio, sendo no dia 4 que se regista o valor máximo de 3,29 g_{CQO}/L. Os ácidos com maior produção são também os de cadeia curta (acético, propiónico e n-butírico).

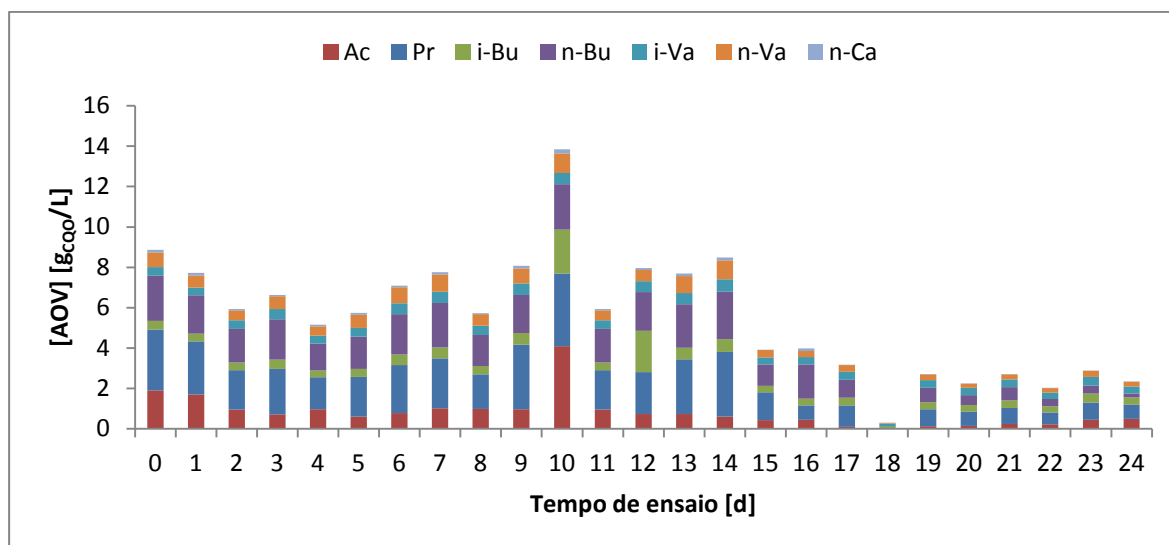


Figura 37 - Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R3 (lamas mistas+inóculo)

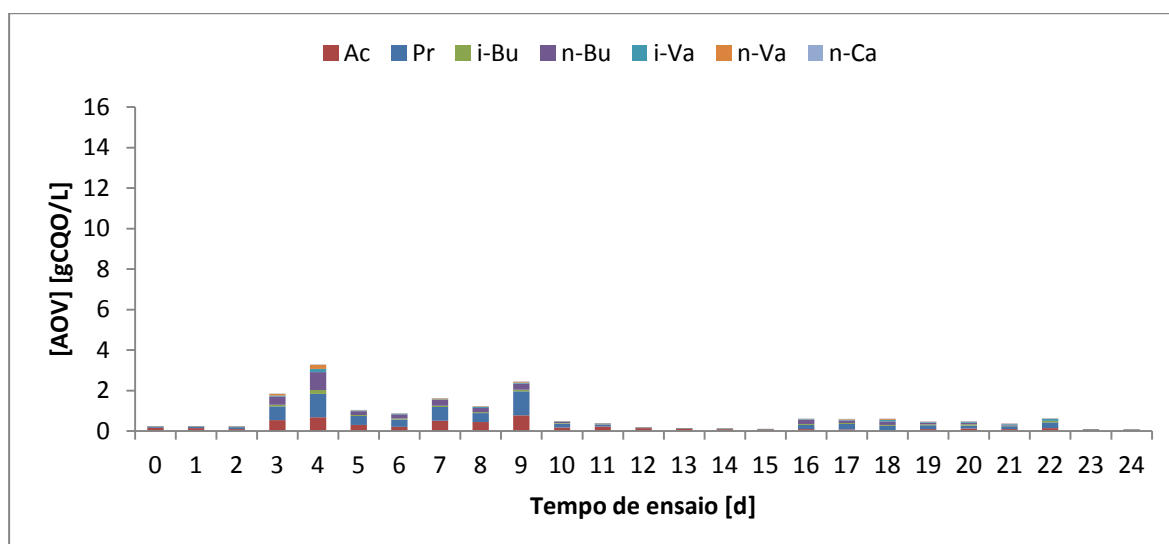


Figura 38 - Evolução da concentração e tipos de AOV ao longo dos ensaios no R4 (lamas anaeróbias digeridas)

iii. Análise qualitativa e quantitativa do biogás

Nestes ensaios são poucos os resultados obtidos relativamente à composição percentual do biogás produzido devido a uma avaria de equipamento. Contudo, apesar de poucos dias de leitura de composição do biogás, é possível concluir que ambos os reatores estavam a operar devidamente, no que se refere à produção de biogás, uma vez que ambos mostram um aumento gradual de volume produzido e volume de CH₄. Os valores de volume total de biogás produzido para R3 e R4 são de 1,15 L e de 1,41 L, respetivamente. Apesar destes dois reatores apresentarem

volume em CH_4 , o volume acumulado de biogás foi inferior a todos os ensaios apresentados até agora (R1, R2, R5 e R6).

Pela análise das Figura 39 e Figura 40 verifica-se que, mesmo não tendo muita informação sobre a composição de CH_4 do biogás produzido, os registos de maior percentagem de CH_4 equivalem aos valores mais baixos de produção de AOV, confirmando assim a ocorrência da metanogénese nos reatores, embora globalmente essa produção de biogás seja menos significativa do que em reatores a 50°C .

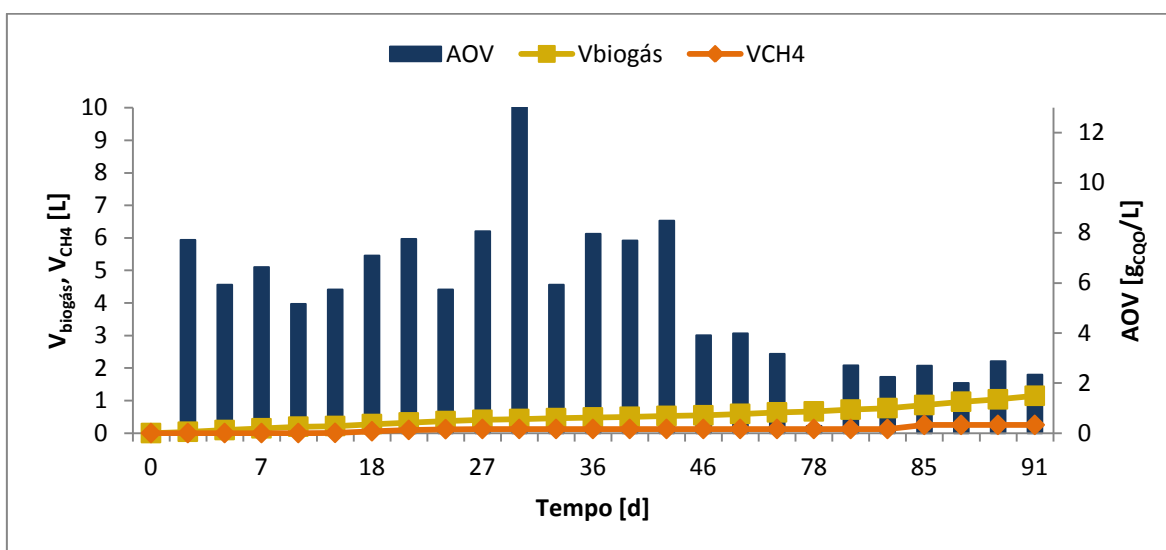


Figura 39 - Relação entre concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH_4 acumulados referente ao biogás produzido em R3 (lamas mistas+inóculo)

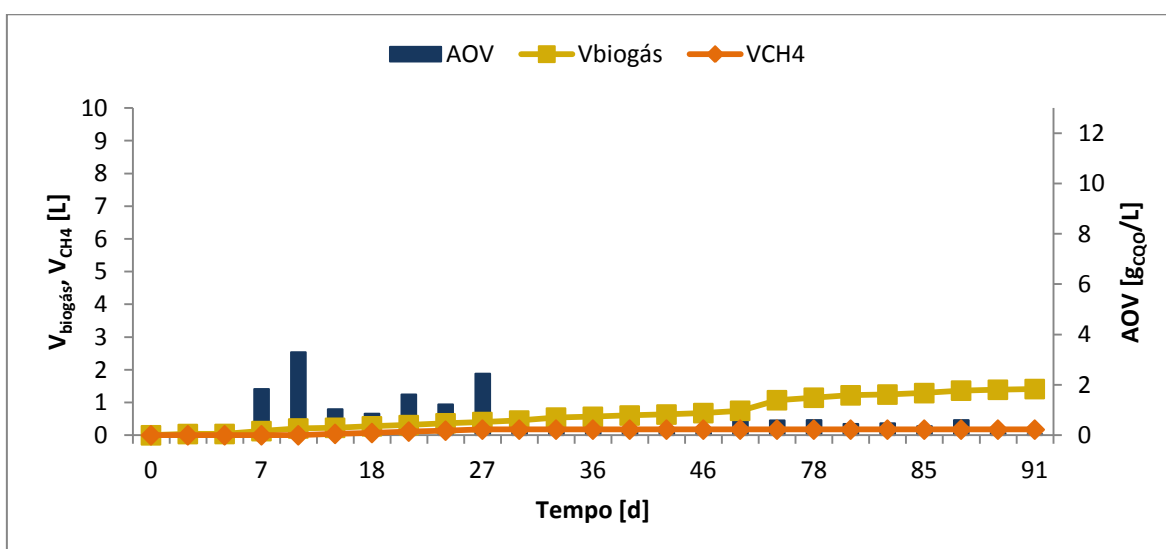


Figura 40 - Relação entre concentração de AOV, volume de biogás e volume de CH_4 acumulados referente ao biogás produzido em R4 (lamas anaeróbias digeridas)

À temperatura de 35°C verifica-se que ambos os reatores operados registam o seu arranque no mesmo dia (dia 5), sendo visível também que a produção de biogás se assemelha (1,15 L para R3 e 1,41 L para R4). Por outro lado, o maior volume de CH₄ foi verificado em R3 (0,250 L) contra os 0,173 L de CH₄ para R4. Relativamente ao potencial metanogénico R3 (0,0598 L_{CH4}/g_{SV removido}) obteve um volume cerca de três vezes superior ao obtido em R4 (0,0202 L_{CH4}/g_{SV removido}).

4.1.2 Resumo do efeito da temperatura

Comparando a operação dos reatores anaeróbios a diferentes temperaturas, nomeadamente 50°C (R5 e R6) e 35°C (R3 e R4), conclui-se que em termos de fase metanogénica, a temperatura influencia a produção de CH₄ e esta aumenta com o aumento da temperatura. A 50°C, a produção de biogás (3,59 L para R5 vs 1,15 L para R3) é cerca de três vezes maior, considerando os ensaios com adição de lamas mistas (isto é, substrato passível de hidrolisar, acidificar e/ou metanizar), e cerca de cinco vezes maior (5,77 L para R6 vs 1,41 L para R4) relativamente aos ensaios apenas com lamas anaeróbias. Quanto ao volume de CH₄ referente à produção de biogás registada e numa comparação dos referidos reatores a diferentes temperaturas verifica-se que o aumento de temperatura beneficia a produção de CH₄, ou seja, a 50°C temos valores de CH₄ registados de 0,494 L para R5 e de 1,367 L para R6, e a 35°C valores de 0,250 L para R3 e de 0,173 L em R4. Assim, o aumento da temperatura melhora o desempenho dos reatores, considerando a valorização em CH₄.

4.1.3 Efeito do substrato e da adição de nutrientes

A adição de nutrientes ao meio reacional pode influenciar a performance da DA. Comparando os reatores R2 e R5, em que a única diferença foi a adição ou não de nutrientes, verifica-se que a presença de micro e macronutrientes influencia positivamente a produção de biogás com elevado teor de CH₄, como observado no reator R2 (Figura 28). Considerando a produção de AOV, a adição de nutrientes mostrou-se benéfica, aumentando cerca de 6 gCQO/L de AOV máximo (R5) para mais de 12 gCQO/L de AOV máximo (R2).

Outro dos parâmetros em estudo foi a adição de substrato na alimentação dos reatores de modo a perceber o seu comportamento relativamente à produção de biogás. A Tabela 18 resume os principais resultados sobre os parâmetros operacionais realizados para todos os

ensaios (R3, R4, R5, R6), deixando o contraste entre os reatores com e sem adição de substrato. Pela análise da tabela é possível concluir que a percentagem de remoção de ST é superior em R4 (sem adição de substrato) à temperatura de 35°C, podendo este facto dever-se à ocorrência de solubilização. O mesmo se verifica para a percentagem de remoção de SV. Quanto à percentagem de remoção de CQOt, os valores mais altos são registados para os reatores com adição de substrato (R5 e R3), devido à produção de biogás como demonstrado na seção 4.1.2, também relacionado com o aumento da temperatura. É também visível que a temperatura termofílica favorece a remoção de CQOt. A baixa remoção de CQOt à temperatura mesofílica é demonstrada na seção 4.1.3, relacionando-se também com a baixa produção de biogás registada. A adição de substrato favorece a concentração de AOV, uma vez que disponibiliza matéria orgânica passível de ser degradada e convertida em AOV. Relacionado também com a concentração de AOV está GA que comprova a ocorrência da fase acidogénica e se mostra superior nos reatores com adição de substrato. Por fim a análise sobre a produção de biogás, mostrando que a adição de substrato não tem influência sobre a referida produção. Por outro lado verifica-se que a temperatura influi bastante sobre a produção de biogás. No que diz respeito à percentagem de CH₄, as lamas anaeróbias sem adição de lamas mistas demonstram um maior potencial metanogénico, com maiores percentagens de CH₄ no biogás, com uma ligeira melhoria a 50°C.

Tabela 18 – Resumo dos parâmetros operacionais dos ensaios R3, R4, R5 e R6 e respetivas percentagens de remoção e GA

	Lamas mistas + lamas anaeróbias		Lamas anaeróbias	
	R5	R3	R6	R4
T [°C]	50	35	50	35
% remoção ST	20,14	28,14	18,42	22,23
% remoção SV	27,75	15,52	20,23	18,4
% remoção CQOt	54,62	3,01	12,21	6,92
pH médio	7,06	6,38	8,26	7,81
AOV máximo [g_{CQO}/L]	6,68	13,85	1,62	3,29
GA [%]	34,14	22,91	17,84	18,54
V_{biogás} acumulado [L]	3,59	1,15	5,77	1,41
V_{CH4} acumulado [L]	0,494	0,250	1,367	0,173

5 Conclusão

O presente relatório de estágio pretendeu recolher a informação necessária ao estudo da viabilidade técnica e económica para o aproveitamento do biogás produzido pelas lamas armazenadas no tanque tampão do sistema de tratamento anaeróbio de lamas da ETAR Sul. Este estudo foi elaborado com base laboratorial e com o suporte dos dados reais de operação do sistema de tratamento em questão. Assim tentou-se recriar à escala laboratorial o sistema de tratamento real e verificar as suas condições de operação. Foram ainda aplicadas algumas condições de melhoria do processo, de modo a projetar outras possibilidades de operação e verificar as possíveis vantagens relativas. Estas condições de melhoria passaram por:

- Adição de alcalinidade externa e de nutrientes aos reatores;
- Operação dos reatores com duas correntes de alimentação diferentes: lamas mistas (alimentação do digestor primário) e lamas anaeróbias (saída do digestor primário e alimentação do tanque tampão);
- Alteração da temperatura de digestão imposta aos reatores.

Este conjunto de condições tinha como objetivo aferir sobre o processo de digestão nos reatores e sobre a respetiva produção de biogás conseguida.

O fator alcalinidade mostrou que a sua adição na alimentação não favoreceu a produção de AOV, verificando-se assim uma maior concentração de CQOs e consequentemente de AOV no reator sem alcalinidade, com valores médios de 9,19 g CQOs /L e de 9,54 g_{CQO}/L, respetivamente. Apesar de diminuir com a adição de alcalinidade, a produção total de AOV mostrou-se constante ao longo do tempo. Quanto à produção de biogás verifica-se uma influência positiva, verificando-se uma produção de biogás no reator com adição de alcalinidade, cerca de três vezes superior (9,23 L) relativamente ao reator sem adição de alcalinidade (3,40 L). No entanto, este biogás registou um baixo teor em CH₄, ou seja, obteve-se um volume de 0,434 L em CH₄ no reator com alcalinidade relativamente aos 2,08 L obtidos no reator sem alcalinidade.

A presença de micro e macronutrientes na alimentação mostrou-se benéfica quanto à produção de biogás, obtendo-se um elevado teor de CH₄ na sua composição. Por outro lado, a adição de nutrientes mostrou também um favorecimento da produção de AOV com um valor médio de 12 g_{CQO}/L equivalente ao dobro do registado em no reator sem adição de alcalinidade (6 g_{CQO}/L).

Por fim, a análise dos resultados sobre o tipo de substrato utilizado, aliada a uma diferença na gama de temperatura de digestão leva-nos a concluir que, para a digestão de lamas

mistas à temperatura de 50°C é registada uma maior percentagem de remoção de sólidos (R5). Por outro lado à temperatura de 35°C a percentagem de remoção de sólidos é significativamente maior, mas para o reator que apenas incluía as lamas digeridas (R4). Quanto à acidificação e, independentemente da temperatura, a presença de lamas mistas mostra-se favorável, registando-se valores mais elevados de produção de AOV. Quanto à produção de biogás o fator tipo de substrato não parece ter uma influência significativa numa gama mesofílica de temperatura, uma vez que a diferença de valores entre R3 (com lamas mistas) e R4 (só com lamas anaeróbias) é mínima (1,15 L para R3 e 1,41 L para R4). Em relação à gama termofílica o tipo de substrato tem alguma influência, sendo o volume de biogás produzido com apenas lamas digeridas é cerca de duas vezes superior ao volume produzido para lamas mistas. Na comparação das duas gamas de temperatura verifica-se que a 50°C o volume de biogás produzido é cerca de cinco vezes superior ao produzido a 35°C. De referir que este volume de biogás produzido apresenta um elevado teor de CH₄. Deste modo, conclui-se então que um aumento da temperatura favorece o desempenho dos reatores relativamente à valorização em CH₄.

Em suma, a adição de nutrientes ao reator existente e o aumento da temperatura mostraram-se fatores importantes no que diz respeito à valorização energética na forma de metano. No entanto, tanto a adição de nutrientes como o aumento da temperatura do digestor envolvem custos, sendo necessário cruzar estes mesmos custos com os valores de produção.

No que diz respeito à recuperação do biogás retido nas lamas digeridas, conclui-se que o fecho do tanque tampão e a inclusão de agitação leva a uma recuperação de cerca de 2% do biogás produzido no digestor anaeróbio. A transformação do tanque tampão em reator permite ainda valorizar em termos energéticos (metano) as lamas anaeróbias provenientes do digestor existente mas exige maiores custos de investimento.

6 Trabalho Futuro

- Uma das possíveis medidas a aplicar seria a alteração da gama de temperatura a que opera o sistema de tratamento anaeróbio de lamas, ou seja, um aumento da temperatura passando assim para a gama termófila. Contudo, sabe-se pela ETAR que para já não será uma medida viável, porque representa um custo extra e para já os resultados obtidos a temperatura mesofílica são satisfatórios.
- Outra medida que poderia ser aplicada e testada seria a adição de micronutrientes à alimentação do digestor, para verificar o seu comportamento, uma vez que os testes em laboratório apresentaram melhorias de desempenho da digestão anaeróbia significativas. As Concentrações de micronutrientes também poderiam ser otimizadas, por forma a melhorar o processo mas com os menores custos associados.
- Todo o processo de digestão anaeróbia deve ser avaliado, por forma a detetar os pontos fulcrais em que se podem efetuar pequenas alterações, para um aumento de rendimento e produtividade em biogás. Futuramente, é essencial proceder a uma análise económica, tendo em conta os valores laboratoriais (e teóricos) em termos de metano, ao processo de digestão anaeróbia.
- Um dos pontos que também poderá ser melhorado é a contínua monitorização e estudo em laboratório do processo de digestão anaeróbia, a par com a operação do digestor na ETAR, para poder dar respostas rápidas a pequenas alterações na composição dos efluentes, lamas e até condições externas que podem condicionar o sistema anaeróbio. O controlo em escala laboratorial permite depois efetuar pequenas alterações ao sistema à escala real.

7 Referências Bibliográficas

- Akbas, Halil; Bilgen, Bilge; Turhan, Aykut Melih (2015); An integrated prediction and optimization model of biogas production system at a wastewater treatment facility; *Bioresource Technology*, 196, 566–576
- American Public Health Association (APHA) - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21. ed. Washington DC, USA (2005): American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation
- Antunes, Rosa Maria Vieira, (2006); *Contribuição para o Estudo de Odores em Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas*; Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
- Appels, Lise; Baeyens, Jan; Degre`ve, Jan; Dewil, Raf (2008); *Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*; *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 755-781
- Arroja, Luís; Capela, Isabel; Nadais, Helena; Serafim, Luísa S.; Silva, Flávio (2012); Acidogenic Valorisation of High Strength Waste Products from Food Industry; *Industrial Waste*, Prof. Kuan-Yeow Show (Ed.), ISBN: 978-953-51-0253-3, InTech
- Aslanzadeh, Solmaz; Rajendran, Karthik; Taherzadeh, Mohammad J. (2014); A comparative study between single- and two-stage anaerobic digestion processes: Effects of organic loading rate and hydraulic retention time; *International Biodeterioration & Biodegradation*, 95, 181-188
- Astals, S.; Esteban-Gutiérrez, M.; Fernández-Arévalo, T.; Aymerich, E.; García-Heras, J.L.; Mata-Alvarez, J. (2013); *Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: A biodegradability and modelling study*; *Water Research*, 47, 6033-6043
- Beyene, A.; Kassahun, Y.; Addis, T.; Assefa, F.; Amsalu, A.; Legesse, W.; Kloos, H.; Triest, L. (2011); *The impact of traditional coffee processing on river water quality in Ethiopia and the urgency of adopting sound environmental practices*; *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 7053-7063
- Boe, K.; Batstone, D.J.; Steyer, J-P.; Angelidaki, I. (2010); *State indicators for monitoring the anaerobic digestion*; *Water Research*, 44, 5973 – 5980
- Carapinha, Luís Carlos Marques (2012); *Efeito de Alguns Pré-tratamentos na Digestão Anaeróbia Mesofílica de Resíduos de Casca de Batata*; Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

- Chae, K. J.; Jang, Am; Yim, S. K.; Kim, In S. (2008); *The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure*; *Bioresource Technology*, 99, 1-6
- Chamy, Rolando; Ramos, Carlos (2011); *Factors in the determination of methanogenic potential of manure*; *Bioresource Technology*, 102, 7673-7677
- Chasnyk, O.; Sołowski, G.; Shkarupa, O. (2015); *Historical, technical and economic aspects of biogas development: Case of Poland and Ukraine*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 227–239
- Chen, Ye; Cheng, Jay J.; Creamer, Kurt S. (2008); *Inhibition of anaerobic digestion process: A review*; *Bioresource Technology*, 9, 4044–4064
- Coelho, Fábio D. P. (2014); *Determinação e análise do efeito da trituração de FORSU como pré-tratamento para a digestão anaeróbia*; Escola de Engenharia, Universidade do Minho
- Da Silva, Patrícia Manuela Oliveira (2013); *Capacidade de nitrificação e desnitrificação da ETAR Sul da SIMRIA*; Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro
- Das Neves, Lúcia M. G. F. (2009); *Anaerobic Co-Digestion Of Organic Wastes*; Escola de Engenharia, Universidade do Minho
- De Miranda e Silva, Ireneu Pereira (2009); *Sistemas de Agitação para Digestores Anaeróbios*; Departamento de Economia, Gestão e Engenharia Industrial, Universidade de Aveiro
- Deepanraj, B.; Sivasubramanian, V.; Jayaraj, S. (2015); *Kinetic study on the effect of temperature on biogas production using a lab scale batch reactor*; *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 121, 100–104
- Divya, D.; Gopinath, L. R.; Christy, P. Merlin (2015); *A review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 690–699
- El-Mashad, H. M.; Zeeman, G.; van Loon, W. K. P.; Bot, G. P. A.; Lettinga, G. (2004); *Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure*; *Bioresource Technology*, 95, 191 – 201
- Flor, António Pedro Conde Pinto (2006); *Comportamento de reatores anaeróbios tratando a fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos*; Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro
- Gameiro, Tânia; Sousa, Fátima; Silva, Flávio C.; Couras, Cátia; Lopes, Maria; Louros, Vitória; Nadais, Helena; Capela, Isabel (2015); *Olive Oil Mill Wastewater to Volatile Fatty Acids: Statistical Study of the Acidogenic Process*; *Water Air Soil Pollut*, 226: 115

- Gerardi, Michael H. (2003); *The Microbiology of Anaerobic Digesters; Wastewater Microbiology Series*, John Wiley & Sons, Inc.
- Giordano, Andrea; Cantù, Cristina; Spagni, Alessandro (2011); *Monitoring the biochemical hydrogen and methane potential of the two-stage dark-fermentative process*; *Bioresource Technology*, 102, 4474-4479
- Gonçalves, Celso Duarte Correia (2012); *Modelação do Processo de Digestão Anaeróbia da FORSU à Escala Industrial*; Técnico Lisboa
- Holm-Nielsen, J.B.; Al Seadi, T.; Oleskowicz-Popiel, P. (2009); *The future of anaerobic digestion and biogas utilization*; *Bioresource Technology*, 100, 5478–5484
- Jäger-Waldau, A.; Szabó, M.; Scarlat, N.; Monforti-Ferrario, F. (2011); *Renewable electricity in Europe*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 3703–3716
- Jain, Siddharth; Jain, Shivani; Wolf, Ingo Tim; Lee, Jonathan; Tong, Yen Wah (2015); *A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 142–154
- Jingura, R.; Matengaifa, R. (2009); *Optimization of biogas production by anaerobic digestion for sustainable energy development in Zimbabwe*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1116 – 1120
- Kim, Woong; Lee, Seungyong; Shin, Seung Gu; Lee, Changsoo; Hwang, Kwanghyun; Hwang, Seokhwan (2010); *Methanogenic community shift in anaerobic batch digesters treating swine wastewater*; *Water Research*, 44, 4900-4907
- Kothari, Richa; Pandey, A. K.; Kumar, S.; Tyagi, V.V.; Tyagi, S. K. (2014); *Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 174–195
- Kythreotou, Nicoletta; Florides, Georgios; Tassou, Savvas A. (2014); *A review of simple to scientific models for anaerobic digestion*; *Renewable Energy*, 71, 701-714
- Lauwers, Joost; Appels, Lise; Thompson, Ian P.; Degreè, Jan; Van Impe, Jan F.; Dewil, Raf (2013); *Mathematical modeling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations (Review)*; *Progress in Energy and Combustion Science*, 39, 383-402
- Lee, Wee Shen; Chua, Adeline Seak May; Yeoh, Hak Koon; Ngoh, Gek Cheng (2014); *A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids*; *Chemical Engineering Journal*, 235, 83-99

- Lee, Il-Su; Rittmann, Bruce E. (2011); *Effect of low solids retention time and focused pulsed pre-treatment on anaerobic digestion of waste activated sludge*; *Bioresource Technology* 102, 2542-2548
- Lema, J. M.; Méndez, R.; Iza, J.; García, P.; Fernández-Polanco, F. (1991); *Chemical reactor engineering concepts in design and operation of anaerobic treatment processes*; *Water Science and Technology*, 24, 79-86
- Luo, Jinghuan; Qian, Guangren; Liu, Jianyong; Xu, Zhi Ping (2015); *Anaerobic methanogenesis of fresh leachate from municipal solid waste: A brief review on current progress*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 21–28
- Mao, Chunlan; Feng, Yongzhong; Wang, Xiaoqiao; Ren, Guangxin (2015); *Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion*; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 540–555
- Marinho, Ana Rita Carvalho (2014); *Tratamento e Valorização Biológica de Resíduos Orgânicos*; Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro
- Martins, Ângela M. A. Pereira (2014); *Avaliação e Análise dos Fluxos Energéticos da ETAR Sul e ETAR Norte da SIMRIA*; Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro
- Mata-Alvarez, J.; Macé, S.; Llabrés, P. (2000); *Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives (Review paper)*; *Bioresource Technology*, 74, (2000) 3-16
- Metcalf & Eddy, Inc. (2003); *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*, Fourth Edition, McGraw-Hill International Editions.
- Monteiro, Norberto C. O. C. (2008); *Pré-tratamento anaeróbio de um efluente da indústria alimentar*; Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro
- Nges, Ivo Achu; Liu, Jing (2010); *Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions*; *Renewable Energy*, 35, 2200-2206
- Pap, Bernadett; Györkei, Ádám; Boboescu, I. Z.; Nagy, I. K.; Bíró, Tibor; Kondorosi, Éva; Maróti, Gergely (2015); *Temperature-dependent transformation of biogas-producing microbial communities points to the increased importance of hydrogenotrophic methanogenesis under thermophilic operation (case study)*; *Bioresource Technology*, 177, 375-380
- Pinto, Luís Miguel (2013); *Avaliação técnico-económica do reaproveitamento de biogás de uma ETAR*; Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro

- Rodriguez-Caballero, A.; Aymerich, i.; Poch, M.; Pijuan, M. (2014); *Evaluation of process conditions triggering emissions of green-house gases from a biological wastewater treatment system*; Science of the Total Environment, 493, 384-391
- Ruffino, Barbara; Campo, Giuseppe; Genon, Giuseppe; Lorenzi, Eugenio; Novarino, Daniel; Scibilia, Gerardo; Zanetti, Mariachiara (2015); *Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant by means of mechanical and thermal pre-treatments: Performance, energy and economical assessment*; Bioresource Technology, 175, 298–308
- Santos, Jorge Filipe Sequeira (2012); *Metodologia de Tratamento de Lamas e Organização do Balanço de Massas*; Instituto Superior de Engenharia de Lisboa
- Silva et al. (2003); *Acidogenic fermentation towards valorization of organic waste streams into volatile fatty acids*; Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 27 (4); 467-476
- SIMRIA, S.A. (1998); *Memória Descritiva do Sistema Multimunicipal de Saneamento da Ria de Aveiro - ETAR Sul*
- Soares, SARA P. S. (2014); *Estudo sobre o Tratamento Anaeróbio de Águas Residuais Urbanas em Reator de Leito de Lamas de Fluxo Ascendente em Escala Piloto*; Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto
- Venkatakrishnan, Harish; Tan, Youming; Majid, Maszenan bin Abdul; Pathak, Santosh; Sendjaja, Antonius Yudi; Li, Dongzhe; Liu, Jerry Jian Lin; Zhou, Yan; Jern Ng, Wun (2014); *Effect of a high strength chemical industry wastewater on microbial community dynamics and mesophilic methane generation*; Journal of Environmental Sciences, 26, 875–884
- Ward, A. J.; Hobbs, P. J.; Holliman, P.J.; Jones, D. L. (2008); *Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources: review*; Bioresource Technology, 99, 7928–7940
- Zilotti, Hécio Alexandre Rodrigues (2012); *Potencial de Produção de Biogás de uma Estação de Tratamento de Esgoto de Cascavel para a Geração de Energia Elétrica*; Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil
- Zuo, Zhuang; Wu, Shubiao; Qi, Xiangyang; Dong, Renjie (2015); *Performance enhancement of leaf vegetable waste in two-stage anaerobic systems under high organic loading rate: Role of recirculation and hydraulic retention time*; Applied Energy, 147, 279-286

